

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 959**

51 Int. Cl.:
B01F 5/02 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04028180 .0**
96 Fecha de presentación: **28.09.1998**
97 Número de publicación de la solicitud: **1537908**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2005**

54 Título: **Mezclas de composiciones de elastómeros y métodos para su producción**

30 Prioridad:
30.09.1997 US 941766
01.10.1997 US 942449

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.06.2012

73 Titular/es:
CABOT CORPORATION
TWO SEAPORT LANE, SUITE 1300
BOSTON, MASSACHUSETTS 02210-2019, US

72 Inventor/es:
Mabry, Melinda Ann;
Podobnik, Ivan Zlatko;
Morgan, Allan Clark;
Tokita, Noboru;
Wang, Ting;
Shell, James A. y
Chung, Bin

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 959 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de composiciones de elastómeros y métodos para su producción

Campo de la invención

5 La presente invención está dirigida a usos de mezclas de composiciones de elastómeros en la producción de neumáticos y en productos industriales de goma. La invención también está dirigida a productos de neumáticos y productos de gomas industriales que comprenden una mezcla de composición de elastómeros.

Antecedentes

10 Numerosos productos de significado comercial están formados a partir de composiciones elastoméricas donde un agente de relleno en partículas está dispersado en cualquiera de diversos elastómeros sintéticos, goma natural o mezclas de elastómeros. El negro de carbón, por ejemplo, se utiliza ampliamente como agente de reforzamiento en goma natural y otros elastómeros. Es común producir un lote principal, esto es, una premezcla de agente de relleno, elastómero y diversos aditivos opcionales, tales como aceite de extensión, y entonces en algunos casos mezclar tal lote maestro con elastómeros adicionales en una etapa de mezcla subsecuente. El lote maestro de negro de carbón se prepara con diferentes grados de negro de carbón comercialmente disponible que varían tanto en área superficial por unidad de peso como en "estructura".

15 Numerosos productos de significado comercial se forman a partir de tales composiciones elastoméricas de agente de relleno en partículas de negro de carbón dispersado en goma natural. Tales productos incluyen, por ejemplo, neumáticos para vehículos donde pueden utilizarse diferentes composiciones elastoméricas para la porción de rodamiento, paredes laterales, cubierta de alambre y carcasa. Otros productos incluyen, por ejemplo, soportes para montaje de motores, cintas transportadoras, limpiaparabrisas y similares.

20 Mientras que pueda alcanzarse un amplio rango de características de rendimiento empleando materiales y técnicas de manufactura disponibles actualmente, ha habido una necesidad largamente esperada en la industria para desarrollar composiciones elastoméricas con propiedades mejoradas y para reducir el coste y complejidad de las técnicas de manufactura actuales. En particular, se sabe por ejemplo que el nivel de macrodispersión, esto es, la uniformidad de la dispersión del negro de carbón u otros agentes de relleno dentro del elastómero, puede impactar significativamente en las características de rendimiento.

25 Para composiciones elastoméricas preparadas mezclando intensivamente el negro de carbón u otro agente de relleno con goma natural u otro elastómero (como en un mezclador Banbury o similar), cualquier incremento en la macrodispersión requiere una mezcla más larga o más intensiva, con las desventajas consecuentes de costes de energía, tiempo de manufactura incrementados y preocupaciones similares. Para los agentes de relleno de negro de carbón de cierta área superficial y de características de estructura, la dispersión más allá de un cierto grado no ha sido posible o practicable comercialmente utilizando aparatos y técnicas de mezcla conocidos. Además, tal mezcla prolongada o más intensiva degrada la goma natural por perturbación de las cadenas poliméricas del elastómero de goma natural, y reduce así su peso molecular, haciendo que el compuesto elastomérico terminado sea indeseable para ciertas aplicaciones.

30 Para uso en el rodamiento de neumáticos, por ejemplo, el peso molecular reducido es conocido como una causa de un incremento indeseable en la así llamada resistencia al rodamiento del neumático.

35

Es bien conocido el empleo de negros de carbón que tienen estructura y área superficial más alta o más baja para manipular las características de rendimiento de una composición elastomérica. Los negros de carbón de área superficial más alta y de estructura más baja son conocidos por el mejoramiento de la resistencia a la aparición de rupturas y la resistencia al corte y desprendimiento así como, también en general, a la resistencia a la abrasión y otras características de comportamiento. Las técnicas de mezcla disponibles comercialmente han sido incapaces de alcanzar una uniformidad excelente de la dispersión de los negros de carbón a través del elastómero, sin embargo, sin degradación inaceptable de la goma natural. En efecto, para niveles de carga de negro de carbón típicas en goma natural, tales como 45 phr a 75 phr y una carga de aceite de 0 phr a 10 phr, los negros de carbón de estructura baja, tales como los negros de carbón de DBPA menor de 110 cc/100 g, particularmente aquellos que

40 tienen un área superficial por encima de aproximadamente 45 m²/g hasta 65 m²/g (CTAB), no ha sido posible alcanzar compuestos que tengan menos de aproximadamente 1% de negro de carbón no dispersado (medido como macrodispersión, tal como se describe más abajo) independientemente de la duración y nivel de intensidad de la mezcla.

45

Adicionalmente, mientras que un análisis teórico ha indicado mejoras deseables en ciertas características de comportamiento de las composiciones elastoméricas que emplean negros de carbón de área superficial más alta y estructura más baja, no ha sido posible utilizando procesos de molienda física conocidos u otros procesos de trituración obtener tales composiciones elastoméricas en las cuales tanto se conserva bien el peso molecular de la goma natural como se alcanzan niveles de macrodispersión satisfactorios del negro de carbón. En general, se ha encontrado, por ejemplo, que las propiedades de reforzamiento de los elastómeros de un negro de carbón se incrementan a medida que el tamaño de partícula del negro de carbón disminuye. Sin embargo, con negros de carbón extremadamente finos se sabe que se encuentra una condición anómala, en la cual el mejoramiento

50

55 esperado en las propiedades no se alcanza. Esto se entiende debido al menos en parte a la incapacidad de los

métodos de composición de elastómeros convencionales para dispersar adecuadamente el negro de carbón en la goma natural sin una ruptura indebida del polímero elastomérico. Ha habido, por lo tanto, una incapacidad consecuente para obtener ventajas de la afinidad natural del negro de carbón y la goma natural uno por otro en el caso de tales negros de carbón.

5 Puesto que una buena dispersión de un negro de carbón en compuestos de goma naturales ha sido reconocida durante algún tiempo como uno de los objetivos más importantes para alcanzar una buena calidad y comportamiento consistente del producto, se ha dedicado un esfuerzo considerable al desarrollo de procedimientos para establecer la calidad de la dispersión en goma. Los métodos desarrollados incluyen, por ejemplo, el Cabot Dispersion Chart y
10 diversos procedimientos de análisis de imágenes. La calidad de la dispersión puede definirse como el estado de mezcla alcanzado. Una dispersión ideal de negro de carbón es el estado en el cual los aglomerados de negro de carbón (o pellas) se rompen en agregados (conseguido mediante mezcla dispersiva) separados uniformemente uno de otro (logrado mediante mezcla distributiva), con las superficies de todos los agregados de negro de carbón humedecidas completamente por la matriz de goma (denominado usualmente como incorporación).

15 Los problemas comunes en la industria de la goma que se relaciona frecuentemente con una pobre macrodispersión pueden clasificarse en cuatro categorías principales: comportamiento del producto, defectos de superficie, apariencia de la superficie y eficiencia de la dispersión. El rendimiento y durabilidad funcional de una formulación de goma que contiene negro de carbón, tal como resistencia a la tensión, vida frente a la fatiga y resistencia al desgaste, se afectan sustancialmente por la calidad de la macrodispersión. El negro de carbón no dispersado también puede producir defectos de superficie en los productos terminados, incluyendo defectos visibles. La
20 eliminación de la presencia de defectos de superficie es de importancia crítica en partes delgadas moldeadas por razones funcionales y en perfiles extrudidos por razones tanto estéticas como funcionales.

Un analizador de imágenes comercial tal como el analizador de imágenes modelo IBAS Compact disponible de Kontron Elektronik GmbH (Munich, Alemania) puede ser utilizado para medir la macrodispersión de negro de carbón o de otro agente de relleno. Típicamente, en pruebas de macrodispersión cuantitativas utilizadas en la industria de la
25 goma, el tamaño de corte crítico es 10 micrones. Defectos superiores a aproximadamente 10 micrones de tamaño consisten típicamente de negro de carbón u otro agente de relleno no dispersado, así como cualquier cuerpo extraño u otros contaminantes, los cuales pueden afectar el comportamiento tanto visual como funcional. Así, la medición de la macrodispersión involucra medición de los defectos sobre una superficie (generados por microcortes, extrusión o cortado) superiores a 10 micrones en tamaño por área total de tales defectos por unidad de área examinada
30 utilizando un procedimiento de análisis de imágenes. La macrodispersión D (%) se calcula como sigue:

$$\% \text{ de área no dispersa (\%)} = \frac{1}{A_m} \sum_{i=1}^m N_i \frac{\pi D_i^2}{4}$$

donde A_m = Área superficial de muestra total examinada

N_i = Número de defectos con tamaño de D_i

D_i = Diámetro de círculo que tiene la misma área que la del defecto (diámetro circular equivalente).

35 m = número de imágenes

La macrodispersión de negro de carbón u otros agentes de relleno en goma natural no curada u otros elastómero adecuado puede establecerse utilizando análisis de imágenes de muestras de superficie cortadas. Típicamente, se toman de cinco a diez imágenes ópticas seleccionadas arbitrariamente de la superficie de corte para el análisis de
40 imágenes. Las marcas de la cuchilla y similares se retiran preferiblemente utilizando una técnica de filtrado numérico. El análisis de imágenes de la superficie cortada proporciona así información relativa a la calidad de la dispersión del negro de carbón dentro de un compuesto de goma natural. Específicamente, el porcentaje de área no dispersa D (%) indica la calidad de la macrodispersión del negro de carbón. A medida que se degrada la calidad de la macrodispersión, se incrementa el porcentaje de área no dispersada. La calidad de la dispersión puede ser mejorada, por lo tanto, produciendo el porcentaje de área no dispersada. Como se anotó anteriormente, las
45 operaciones de mezcla tienen un impacto directo sobre la eficiencia de la mezcla y sobre la macrodispersión. En general, una macrodispersión mejor de negro de carbón se logra en el elastómero, por ejemplo en un lote maestro madre de goma natural, mediante una mezcla más larga y mediante una mezcla más intensiva. Desafortunadamente, sin embargo, alcanzar una macrodispersión por una mezcla más larga, más intensiva, degrada el elastómero en el cual está siendo dispersado el negro de carbón. Esto es especialmente problemático en
50 el caso de la goma natural, la cual es altamente susceptible de degradación mecánica/térmica. Una mezcla más larga y más intensiva utilizando técnicas y aparatos de mezcla conocidos, tal como un mezclador Banbury, reduce el

peso molecular de la composición del lote maestro de goma natural. Así, la macrodispersión mejorada del negro de carbón en goma natural según se sabe se alcanza con una reducción correspondiente, generalmente indeseable en el peso molecular de la goma.

Además de las técnicas de mezcla en seco, es conocido alimentar de forma continua látex y una pasta de negro de carbón a un tanque de coagulación con agitación. Tales técnicas "húmedas" se utilizan comúnmente con elastómeros sintéticos, tales como SBR. El tanque de coagulación contiene un coagulante tal como sal o una solución acuosa ácida con un pH típicamente de aproximadamente 2.5 a 4. El látex y la pasta de negro de carbón se mezclan y coagulan en el tanque de coagulación en pequeñas esferas (típicamente unos pocos milímetros de diámetro) denominadas como grumos húmedos. El grumo y el efluente ácido son separados, típicamente por medio de un tamiz agitador con vibración o similares. El grumo se sumerge entonces en un segundo tanque con agitación donde es lavado para alcanzar un pH neutro o cercano a neutro. Después de esto el grumo se somete a un tamiz con vibración adicional y etapas de secado y similares. Se han sugerido variaciones sobre este método para la coagulación de elastómeros naturales y sintéticos. En la patente de los Estados Unidos 4,029,633 de Hagopian et al, la cual como la presente invención está asignada a Cabot Corporation, se describe un proceso continuo para la preparación de un lote maestro de elastómero. Se prepara una pasta acuosa negro de carbono y se mezcla con un látex elastomérico natural o sintético. La mezcla sufre una llamada operación de encremado, utilizando opcionalmente uno de diversos agentes encremadores conocidos. Después del encremado de la mezcla de negro de carbón/látex, se somete a una etapa de coagulación. Específicamente, la mezcla de negro de carbón/látex encremada se introduce en una corriente sencilla coherente en el núcleo de una corriente de líquido coagulante. La corriente sólida de la mezcla encremada de negro de carbón /látex sufre desgarre y atomización por parte de la corriente del líquido de coagulación antes de la coagulación, siendo pasada entonces a una zona de reacción adecuada para terminación de la coagulación. Después de tal etapa de coagulación, el resto del proceso es sustancialmente convencional, involucrando la separación del grumo del producto "suero" residual y lavando y secando el grumo. Un proceso en alguna forma similar se describe en la patente de los Estados Unidos No. 3,048,559 de Heller et al. Una pasta acuosa de negro de carbón se mezcla continuamente con una corriente de elastómero natural o sintético o látex. Las dos corrientes se mezclan bajo condiciones descritas involucrando una turbulencia hidráulica e impacto violentos. Como en el caso de la patente de Hagopian et al mencionada anteriormente, la corriente combinada de la pasta de negro de carbón y látex elastomérico se coagula subsecuentemente mediante la adición de una solución coagulante ácida o salina.

Ha habido una necesidad prolongada en diversas industrias por compuestos elastoméricos de agente de relleno en partículas dispersado en un elastómero adecuado que tengan macrodispersión mejorada, especialmente, por ejemplo, negro de carbón dispersado en goma natural mezclada con otro elastómero. Como se discutió anteriormente, la macrodispersión mejorada puede proveer características estéticas y funcionales mejoradas correspondientemente. Especialmente deseables son nuevos compuestos elastoméricos de negro de carbón en una mezcla de goma natural y elastómero sintético, donde la dispersión mejorada se alcanza junto con un peso molecular más alto de la goma natural. Es un objetivo de la presente invención satisfacer algunas o todas de estas necesidades largamente sentidas.

Resumen de la invención

Se divulga un método para preparar mezclas de composiciones elastoméricas que comprenden primero preparar un lote maestro elastomérico alimentando simultáneamente un fluido de relleno en partículas y un fluido de látex elastomérico a una zona de mezcla de un reactor de coagulación. Preferiblemente, el reactor de coagulación tiene una zona de coagulación elongada que se extiende desde la zona de mezcla, lo más preferiblemente con un área transversal que se incrementa progresivamente en la dirección corriente abajo hacia un extremo de descarga del reactor de coagulación. El látex elastomérico puede ser bien natural o sintético y el fluido del agente de relleno en partículas comprende negro de carbono u otro agente de relleno efectivo en partículas para coagular el látex. El fluido de agente de relleno en partículas se alimenta a la zona de mezcla preferiblemente como un chorro continuo de alta velocidad de fluido inyectado, mientras que el fluido de látex es alimentado a una velocidad baja. La velocidad, rata de flujo y concentración en partículas del fluido de agente de relleno en partículas son suficientes para producir la mezcla con alto desgarramiento del fluido de látex y turbulencia del flujo en la mezcla dentro de una porción corriente arriba al menos de la zona de coagulación de tal forma que sustancialmente se coagule de forma completa el látex elastomérico con el agente de relleno en partículas antes del extremo de descarga. Sustancialmente la coagulación completa puede alcanzarse así, de acuerdo con realizaciones preferidas, sin necesidad de emplear un agente de coagulación ácido o salino. El producto coagulado de tal etapa de mezcla en húmedo se seca entonces mezclado con elastómero adicional para formar una mezcla de composición elastomérica. Tal elastómero adicional puede ser el mismo que o diferente del elastómero utilizado en la etapa de mezcla en húmedo. Opcionalmente, puede agregarse agente de relleno adicional durante la etapa de mezcla en seco. Tal agente de relleno adicional puede ser el mismo, o diferente de, el agente de relleno en partículas utilizado en la etapa de mezcla en húmedo.

También se divulgan mezclas de composición elastomérica provistas como un producto del proceso divulgado aquí. Las mezclas de composición elastomérica se proveen con un nivel de macrodispersión del agente de relleno en partículas, peso molecular del elastómero, nivel de carga en partículas, selección del agente de relleno en partículas (incluyendo, por ejemplo, agentes de relleno de negro de carbón de área superficial y excepcionalmente alta y estructura baja) y/o otras características no logradas previamente. En este respecto, las mezclas de composición elastomérica divulgadas aquí tienen excelente macrodispersión, incluso de ciertos agentes de relleno, tales como negros de carbono que tienen una relación de estructura a área superficial DBP:CTAB menor de 1.2 e incluso menor de 1, en elastómeros tales como goma natural, etc., con poca o ninguna degradación del peso molecular del elastómero. Se divulgan productos intermedios así como productos finales que se forman a partir de las mezclas de composición elastomérica producidos por el método divulgado aquí. Macrodispersión significa aquí la macrodispersión D (%) del agente de relleno en partículas medida como porcentaje de área no dispersada para defectos más grandes de 10 micrones. En las mezclas de composición elastomérica divulgadas aquí que comprenden goma natural, el peso molecular de la goma natural, esto es el MW_{sol} (peso promedio) de la porción sol, preferiblemente es al menos aproximadamente 300,000, más preferiblemente al menos aproximadamente 400,000, estando en algunas realizaciones preferida entre 400,000 y 900,000. Las mezclas de composición elastomérica comprenden opcionalmente aceites extensores, tales como aceite extensor de aproximadamente 0 a 20 phr, más preferiblemente de aproximadamente 0 a 10 phr, y/o otros ingredientes tales como son bien conocidos para uso opcional en la composición de gomas naturales y/o otros elastómeros con negro de carbón y/o otros agentes de relleno. Tal como se discute más adelante en relación con ciertas realizaciones preferidas y de ejemplo, las mezclas de composición elastomérica divulgadas aquí pueden proveer propiedades físicas y características de comportamiento altamente deseables. De acuerdo con lo anterior, se divulga un avance tecnológico significativo.

También se divulga un método para producir una mezcla de composición elastomérica que comprende elastómero, agente de relleno en partículas y opcionalmente otros ingredientes, caracterizado por:

25 alimentar un primer flujo de un primer fluido que comprende látex elastomérico a una zona de mezcla de un reactor de coagulación;

30 alimentar un flujo continuo de un segundo fluido que comprende un agente de relleno en partículas bajo presión a la zona de mezcla del reactor de coagulación para formar una mezcla con el látex elastomérico, siendo efectivo el agente de relleno en partículas para coagular el látex elastomérico y siendo suficientemente energética la mezcla del primer fluido y el segundo fluido dentro de la zona de mezcla para completar para sustancialmente la coagulación del látex elastomérico con el agente de relleno en partículas en el reactor de coagulación;

descargar un flujo sustancialmente continuo de composición elastomérica desde el reactor de coagulación; y

mezclar en seco la composición elastomérica con elastómero adicional para formar la mezcla de composición elastomérica.

35 El látex elastomérico y el elastómero adicional pueden ser seleccionados independientemente de goma natural, goma natural clorada, Homopolímeros, terpolímeros copoliméricos de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, acrilonitrilo, etileno y propileno, los derivados de aceites extendidos de cualquiera de ellos, y mezclas de cualquiera de ellos; y

40 El agente de relleno en partículas puede ser seleccionada de negro de carbón, sílica ahumada, sílica precipitada, negros de carbón recubiertos, negros de carbón funcionalizados químicamente, negros de carbono tratados con silicio y mezclas de cualquiera de ellos.

Un agente de relleno en partículas adicional puede agregarse durante la mezcla en seco de la composición elastomérica con el elastómero adicional.

El agente de relleno en partículas adicionales puede mezclarse con el elastómero adicional antes de la mezcla en seco de la composición elastomérica con el elastómero adicional.

45 El método puede comprender adicionalmente la alimentación de un aditivo a la zona de mezcla del reactor de coagulación, seleccionado de antiozonizantes, antioxidantes, plastificantes, auxiliares del proceso, resinas, retardantes de llama, aceites extensores, lubricantes y mezclas de cualquiera de ellos.

El látex elastomérico y el elastómero adicional pueden seleccionados independientemente de látex de goma natural, látex de goma SBR y látex de goma de butadieno;

50 El elastómero adicional puede ser presente en una cantidad igual a 50% hasta 90% en peso del elastómero total en la mezcla de composición elastomérica; y

La mezcla de composición elastomérica puede tener negro de carbono de 30 a 85 PHR.

El reactor de coagulación puede definir una zona de coagulación elongada que se extiende con área de sección transversal que se incrementa progresivamente desde la zona de mezcla a un extremo de descarga.

- 5 Se divulga adicionalmente una mezcla de composición elastomérica que comprende un agente de relleno en partículas dispersado finamente en elastómero, caracterizada porque la composición elastomérica se forma mediante un método que comprende las etapas de:

Alimentar un flujo continuo de un primer fluido que comprende un látex elastomérico a una zona de mezcla de un reactor de coagulación;

- 10 Alimentar un flujo continuo de un segundo fluido que contiene un agente de relleno en partículas bajo presión a la zona de mezcla del reactor de coagulación para formar una mezcla con el látex elastomérico, siendo la mezcla del primer fluido y el segundo fluido dentro de la zona de mezcla suficientemente energética para coagular completamente de forma sustancial el látex elastomérico en el reactor de coagulación;

Descargar un flujo sustancialmente continuo de composición elastomérica desde el reactor de coagulación: y

- 15 Mezclar en seco la composición elastomérica con el elastómero adicional para formar la mezcla de composición elastomérica.

La mezcla de composición elastomérica puede ser caracterizada adicionalmente por la macro dispersión de (porcentaje del agente de relleno en partículas menor de 0.2% de área no dispersada en una primera fase del elastómero de la mezcla de composición elastomérica, comprendiendo dicha primera fase del elastómero esencialmente solo el elastómero del látex elastomérico.

- 20 Se divulga adicionalmente un vulcanizado que comprende composición elastomérica de acuerdo con los dos párrafos precedentes, caracterizados porque tienen una rata de crecimiento de fractura no mayor de 1.20 cm/millón de ciclos, medida de acuerdo con ASTM de 3629-94.

- 25 También se divulga una mezcla de composición elastomérica la cual puede comprender al menos un agente de relleno en partículas de 30 PHR disperso en un elastómero de fases múltiples, siendo seleccionado el agente de relleno en partículas de negro de carbono, negro de carbono recubierto con silicio, negro de carbono tratado con silicio, sílica ahumada, sílica precipitada, o una mezcla de cualquiera de ellos, y siendo seleccionada cada fase del elastómero de acuerdo con múltiples independientemente de goma natural, un derivado clorado de goma natural, homopolímero, copolímero o terpolímero de butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 3,3-dialquil-1.3-butadieno donde el grupo alquilo es alquilo C1 a C3, acrilonitrilo, etileno y propileno, un derivado de un aceite extensor de cualquiera de ellos una mezcla de cualquiera de ellos donde la macrodispersión D (porcentaje) del agente de relleno en partículas la mezcla de composición elastomérica es menor de 0.2% de área no dispersada. De acuerdo con primer aspecto, se provee el uso de una mezcla de composición elastomérica en la aplicación y en productos de materia industrial, tal como se define en la reivindicación. De acuerdo con un aspecto adicional se proporciona un producto o en un producto de materia industrial que comprende una mezcla de composición elastomérica tal como se define en la reivindicación 6.
- 30
- 35

Estos y otros aspectos y ventajas de diversas realizaciones de la invención serán entendidos adicionalmente a la vista de la siguiente discusión detallada de ciertas realizaciones preferidas.

Breve descripción de los dibujos

En lo siguiente se discuten ciertas realizaciones preferidas que hacen referencia a los dibujos anexos donde:

- 40 La Figura 1 es una ilustración en diagrama de flujo esquemático del aparato y método para preparar un lote maestro del elastómero;

La Figura 2 es una vista en elevación, parcialmente esquemática, de una realización consistente con la ilustración en diagrama de flujo esquemático de la Figura 1;

- 45 La Figura 3 es una vista en elevación, parcialmente esquemática, de una realización alternativa consistente con la ilustración en diagrama de Flujo esquemática de la Figura 1;

La Figura 4 es una vista en elevación, parcialmente en sección, del ensamblaje de cabeza de mezcla/reactor de coagulación de la realización de la Figura 3;

La Figura 5 es una vista en elevación, parcialmente en sección, correspondiente a la vista de la Figura 4, que ilustra una realización alternativa;

La Figura 6 es una vista en sección tomada a través de la línea 6-6 de la Figura 5;

La Figura 7 es una vista en sección de una cabeza de mezcla adecuada para uso en una realización alternativa;

- 5 La Figura 8 es una gráfica que muestra las propiedades de área superficial y estructura (CTAB y DBPA) de negros de carbón empleados en ciertas composiciones de lote maestro divulgadas;

10 Las Figuras 9-25 son graficas que muestran la macrodispersión, peso molecular de la goma natural y/o otras características de las composiciones elastoméricas divulgadas que comprenden negros de carbón mostradas en la Figura 8, en algunos casos junto con datos relativos a las muestras de control para comparación, ejemplificando los mejoramientos significativos en las características físicas y en las propiedades de comportamiento alcanzadas por las composiciones elastoméricas;

Las Figuras 26-29 son graficas que muestran propiedades morfológicas de negros de carbón, esto es, estructura (DBPA) y área superficial (CTAB) y que identifica regiones o zonas de negros de carbón (debido a tales propiedades morfológicas) que son adecuadas para aplicaciones de producto específicas; y

- 15 Las Figuras 30 y 31 son graficas que muestran la macrodispersión y el peso molecular de la goma natural de composiciones elastoméricas divulgadas, junto con muestras de control para comparación.

20 Debe entenderse que los dibujos anexos no son necesariamente a escala precisa. Ciertas características pueden haber sido agrandadas o reducidas para conveniencia o claridad de la ilustración. Las referencias direccionales utilizadas en las siguientes discusiones se basan en la orientación de los componentes ilustrados en los dibujos a menos que se establezca otra cosa o se aclare otra cosa a partir del contexto. En general, los aparatos de acuerdo con diferentes realizaciones de la invención pueden emplearse en diversas disposiciones. Estará dentro de la capacidad de las personas experimentadas en la técnica, dado el beneficio de la presente divulgación; para determinar emisiones y orientaciones apropiadas para los aparatos de la invención empleando habilidades técnicas de rutina y teniendo en cuenta factores bien conocidos particulares para la aplicación pretendida, tales como volúmenes de producción deseados, selección de material, ciclo de rutina, y similares. Los números de referencia utilizados en un dibujo pueden ser utilizados en otros dibujos para la misma característica o elemento.

Descripción detallada de ciertas realizaciones preferidas

30 En virtud del método y aparatos divulgados aquí, las mezclas de composición elastoméricas se producen, comprendiendo (i) un lote maestro de elastómero producido en un proceso de flujo continuo que involucra la mezcla de látex elastomérico y fluidos con agentes de relleno en partículas a niveles de turbulencia y condiciones de control de flujo suficientes para alcanzar la coagulación incluso sin el uso de agentes coagulantes tradicionales, y (ii) un elastómero adicional agregado a tal lote maestro de elastómero en una etapa de mezcla en seco. En efecto, se reconocerá inmediatamente que es de gran beneficio comercial: (A) que se logre la formación de grumos en el lote maestro del elastómero, esto es, que se logre el látex coagulado de acuerdo con la etapa de "mezcla en húmedo" del presente método, sin necesidad de una trituración intensiva en seco del elastómero con agente de relleno o la exposición de una composición de látex líquido/partículas a una corriente o tanque de coagulante, y (B) que la mezcla de composición elastomérica se logre mediante la etapa de "mezcla en seco" involucrando la mezcla de tal lote maestro con el elastómero adicional. Así, en la implementación de rutina puede evitarse el coste y complejidad del empleo de soluciones de coagulación ácidas. Las técnicas anteriores que involucran la premezcla de látex y las partículas, tales como en la patente antes mencionada de Heller et al y en la patente de Hagopian et al no siempre reconocen la posibilidad de lograr la coagulación sin exponer la mezcla de látex/partículas a la solución coagulante usual con sus correspondientes desventajas de coste y disposición de residuos.

45 Se logra una flexibilidad ventajosa con el método de mezcla en húmedo/seco divulgado aquí para hacer una mezcla de composición elastomérica. En particular, se proporciona flexibilidad puesto que la selección del elastómero o elastómeros empleados en el fluido o en la etapa de "mezcla en húmedo" y la selección del elastómero o elastómeros utilizados en la etapa de "mezcla en seco" subsecuente. El mismo elastómero (o mezcla de elastómeros) puede ser usado en las etapas de mezcla en húmedo y seco o, alternativamente, pueden utilizarse diferentes elastómeros en cualquier proporción de peso relativa adecuada. Se proporciona flexibilidad adicional puesto que el agente de relleno adicional puede ser agregado opcionalmente durante la etapa de mezcla en seco. Tal agente de relleno adicional puede ser el mismo o diferente del agente de relleno en partículas utilizado en la etapa de mezcla en húmedo. Ventajosamente, en realizaciones preferidas del método divulgado aquí, la excelente macrodispersión del agente de relleno en partículas lograda en el lote maestro de elastómero producido por la etapa de mezcla en húmedo se mantiene o incluso se mejora adicionalmente en la etapa de mezcla en seco subsecuente. Sin querer ser limitados por una teoría, se entiende actualmente que, al menos en ciertas realizaciones preferidas,

se produce una mezcla de composición elastomérica de fases múltiples mediante el método en húmedo/seco divulgado aquí. Esto es, aunque es difícil de identificar u observar el uso de técnicas que actualmente están en uso general en la industria de los elastómeros, se entiende que la mezcla de composición elastomérica comprende al menos una fase elastomérica producida durante la etapa de mezcla en húmedo y una subsecuente fase elastomérica producida durante la etapa de mezcla en seco. El grado de intermezcla de las dos fases y el grado en el cual las capas fronterizas entre las dos fases son más o menos distintivas dependerá de numerosos factores incluyendo, por ejemplo, la afinidad mutua del elastómero de la etapa de mezcla en húmedo y la de la etapa de mezcla en seco, el nivel de carga de partículas, la selección de los agentes de relleno en partículas y si el agente de relleno adicional fue agregado durante la etapa de mezcla en seco, la proporción en peso relativa del elastómero en la etapa de mezcla en húmedo y el elastómero en la etapa de mezcla en seco, etc.

La flexibilidad ventajosa lograda por la presente invención, y su uso para controlar mejor la distribución del agente de relleno entre las dos fases elastoméricas en una mezcla de composición elastomérica se ve en el ejemplo de una mezcla de composición elastomérica que comprende goma natural, goma de butadieno (denominada en esta discusión, en algunos casos como "BR") y el agente de relleno de negro de carbón. Para ciertas aplicaciones se prefiere tener el agente de relleno de negro de carbón primariamente en la fase de la goma natural de la composición elastomérica. De acuerdo con técnicas de mezcla seco/seco de la técnica anterior, el negro de carbón puede ser mezclado con la goma natural utilizando una técnica de mezcla en seco, seguida por la adición y posterior mezcla en seco del BR. Una porción desventajosamente grande de negro de carbón migrará hacia la fase de BR, debido a su afinidad por la fase de BR y la menos que deseable macrodispersión del negro de carbón en la fase de goma natural. En comparación, las propiedades mejoradas de comportamiento de las mezclas de composición elastoméricas comparables comparadas por el método de mezcla en húmedo/en seco divulgado aquí indica que más negro de carbón es retenido en la fase de goma natural cuando el negro de carbón es mezclado con la goma natural en la etapa de mezcla en húmedo inicial, seguida por la adición de BR en una etapa de mezcla en seco subsecuente.

De conformidad con la etapa de mezcla en húmedo del método divulgado aquí, las ratas de alimentación del fluido de látex y del fluido de relleno en partículas en la zona de mezcla del reactor de coagulación puede medirse con precisión para alcanzar altas ratas de rendimiento, con poco látex libre y poco agente de relleno no dispersado en el grumo del producto en el extremo de descarga del reactor de coagulación. Sin querer limitarse a la teoría, se entiende actualmente que un sistema cuasimonofásico se establece en la zona de mezcla excepto que los sólidos de coagulación están siendo formados allí y/o corriente debajo de la misma en la zona de coagulación. Una velocidad de alimentación extremadamente alta del fluido del agente de relleno en la zona de mezcla del reactor de coagulación y una velocidad diferencial con respecto a la alimentación del fluido de látex se consideran como significativos para alcanzar una turbulencia suficiente, esto es, desgarrar energéticamente del látex por el impacto del fluido de agente de relleno en partículas en chorro a través de la mezcla y dispersión de las partículas en el fluido de látex y la coagulación. Altas energías de mezcla producen un producto de lote maestro en grumos con excelente dispersión, junto con una producción de producto controlada. El coágulo se crea y luego se conforma en un extrudido deseable. El fluido de agente de relleno en partículas y el látex de elastómero se alimentan preferiblemente de forma continua, significando que se establece un flujo en marcha del lote maestro coagulado a partir de la zona de mezcla hasta el extremo de descarga del reactor de coagulación mientras que se mantiene un flujo ininterrumpido de los fluidos de alimentación. Típicamente, el flujo no interrumpido de los fluidos de alimentación y la descarga simultánea del lote maestro coagulado se mantienen durante una o más horas, preferiblemente, por ejemplo, más de 24 horas, y aún tal vez durante una semana o más.

Se discute más abajo ciertas realizaciones preferidas, de métodos y aparatos para producir las mezclas de composición elastomérica divulgadas aquí. Mientras que diversas realizaciones preferidas pueden emplear una variedad de diferentes agentes de relleno y elastómeros, ciertas porciones de la siguiente descripción detallada de aspectos del método y aparato de la invención en algunos casos, describirán, por conveniencia un lote maestro que contiene goma natural y negro de carbón. Estará dentro de la habilidad de las personas experimentadas en la técnica, dado el beneficio de esta divulgación, emplear el método y aparato divulgados aquí de acuerdo con los principios de operación discutidos aquí para producir un lote maestro y mezclas de composición elastomérica que comprenden un cierto número de elastómeros, agentes de relleno y otros materiales alternativos o adicionales. En resumen, los métodos preferidos para preparar un lote maestro de elastómero involucran la alimentación simultánea de una pasta de negro de negro de carbón u otro agente de relleno y un fluido de látex de goma u otro fluido elastomérico adecuado a una zona de mezcla de un reactor de coagulación. Una zona de coagulación se extiende desde la zona de mezcla, preferiblemente de manera progresiva incrementando el área transversal en la dirección corriente abajo desde un extremo de entrada hasta un extremo de descarga: La pasta se alimenta a la zona de mezclado preferiblemente a una velocidad de chorro alta, continua de fluido inyectado, mientras que el fluido de látex de goma natural se alimenta a una velocidad relativamente baja. La alta velocidad, rata de flujo y concentración en partículas de la pasta de agente de relleno son suficientes para producir la mezcla y un alto desgarramiento del fluido de látex, turbulencia de flujo de la mezcla con al menos una porción corriente arriba de la zona de coagulación y sustancialmente una coagulación completa del látex elastomérico antes del extremo de descarga. Así puede alcanzarse sustancialmente una coagulación completa, de acuerdo con realizaciones preferidas, sin necesidad de emplear un agente de coagulación ácido o salina. El método de flujo continuo preferido para producir composiciones

5 elastoméricas comprende la alimentación continua y simultánea del fluido de látex y de la pasta de agente de relleno a la zona de mezcla del reactor de coagulación, estableciendo un flujo semiconfinado continuo de una mezcla del látex y de la pasta de agente de relleno en la zona de coagulación. El grumo de la composición elastomérica en la forma de "gusanos" o glóbulos se descarga desde el extremo de descarga del reactor de coagulación en forma de un flujo sustancialmente constante concurrentemente con la alimentación en marcha de las corrientes de látex y de pasta de negro de carbón en la zona de mezcla del reactor de coagulación. De manera notable, el flujo tipo tapón y las condiciones de presión atmosférica o cercana a la atmosférica en el extremo de descarga del reactor de coagulación son altamente ventajosos para facilitar el control y la recolección del producto de composición elastomérica, así como para etapas de procesamiento intermedias o subsecuentes adicionales. Las ratas de alimentación del fluido de látex de goma natural y de la pasta de negro de carbón en la zona de mezcla del reactor de coagulación pueden medirse de manera precisa para alcanzar altas ratas de rendimiento, con poco látex libre y poco negro de carbón no dispersado en los grumos de producto en el extremo de descarga del reactor de coagulación. Sin querer limitarse a la teoría, se entiende actualmente que se establece un sistema cuasimonofásico en la zona de mezcla excepto que los coágulos del sólido están siendo formados allí y/o corriente debajo de la misma en la zona de coagulación. Una velocidad de alimentación extremadamente alta de la pasta de negro de carbón en la zona de mezcla del reactor de coagulación y una velocidad diferencial con respecto al fluido de látex de goma natural, se consideran como significativos para alcanzar una turbulencia suficiente, esto es, suficiente desgarramiento energético del látex por el impacto del chorro de fluido del agente de alimentación en partículas a través de la mezcla y dispersión de las partículas en el fluido de látex y la coagulación. Altas energías de mezcla producirán el producto novedoso con excelente macrodispersión, junto con un suministro de producto controlado. El coágulo se crea y luego se conforma en un extruido deseable.

25 La composición elastomérica preparada por la técnica y aparato de mezcla en húmedo antes descritos se conforma en mezclas de composición elastomérica usadas en la invención mediante mezclado en seco subsecuente con un elastómero adicional. Así, la presente invención puede ser descrita como aquella que involucra un método húmedo/seco, mientras que las técnicas conocidas anteriormente emplean un método seco/seco en el cual se forma primero un lote maestro por mezclado en seco y se agrega un elastómero adicional por mezclado en seco adicional. La etapa de mezcla en seco del método de mezcla en húmedo/seco de la presente invención puede llevarse a cabo con aparatos y técnicas comercialmente disponibles incluyendo, por ejemplo, mezcladores Banbury y similares. El elastómero adicional agregado durante la etapa de mezcla en seco del método de mezcla en húmedo/seco divulgado aquí puede ser uno o más elastómeros que son los mismos o diferentes de los elastómeros empleados para formar el lote maestro. También pueden agregarse otros ingredientes junto con el elastómero adicional durante la etapa de mezcla en seco, incluyendo, por ejemplo, aceite extensor, agente de relleno en partículas adicional, agentes de curado, etc., en aquellas realizaciones donde se agrega agente de relleno en partículas adicional durante la etapa de mezcla en seco tal agente adicional puede ser el mismo o diferente de los agentes de relleno utilizados en el lote maestro formado por la etapa de mezcla en húmedo.

40 Los aparatos y técnicas preferidos antes mencionados para producir las mezclas de composición elastoméricas divulgadas aquí se discuten junto con los dibujos anexos, donde una etapa de mezcla en húmedo de flujo continuo para producir lote maestro elastomérico emplea un flujo continuo semiconfinado de látex elastomérico, por ejemplo, látex de goma natural (látex de campo o concentrado) mezclado con una pasta de agente de relleno, por ejemplo, una pasta acuosa de negro de carbón, en un reactor de coagulación conformando una zona de coagulación elongada la cual se extiende preferiblemente con una sección transversal que se incrementa progresivamente, desde un extremo de entrada hasta un extremo de descarga. El término flujo "semiconfinado" se refiere a una característica altamente ventajosa. Tal como se utiliza aquí el término intenta indicar que la ruta de flujo seguida por el fluido de látex mezclado y la pasta de agente de relleno dentro del reactor de coagulación está cerrado o sustancialmente cerrado corriente arriba de la zona de mezcla y se abre en el extremo opuesto corriente abajo del reactor de coagulación, esto es, en el extremo de descarga del reactor de coagulación. Las condiciones de turbulencia en la porción corriente arriba de la zona de coagulación se mantienen en marcha, al menos en forma de un estado cuasibalaceado concurrentemente con condiciones sustancialmente de tipo flujo de tapón en el extremo de descarga del reactor de coagulación. El extremo de descarga está "abierto" al menos en el sentido de que permite la descarga de los coágulos, generalmente en o cerca a la presión atmosférica y, típicamente, por simple caída por gravedad (opcionalmente dentro con una ruta de flujo interna o disimulada) en medios de recolección adecuados, tales como el saltador de alimentación de un extrusor desaguador. Así, el flujo los semiconfinado da como resultado un gradiente de turbulencia que se extiende axial o longitudinalmente dentro de al menos una porción del reactor de coagulación. Sin querer ceñirse estrictamente a la teoría, se entiende actualmente que la zona de coagulación es significativa al permitir una mezcla y coagulación a alta turbulencia en una porción corriente arriba del reactor de coagulación, junto con un flujo de descarga sustancialmente del tipo tapón de un producto sólido en el extremo de descarga. La inyección del negro de carbón u otra pasta de agente de relleno en forma de un chorro continuo en la zona de mezcla ocurre en una forma en marcha simultáneamente, con facilidad de recolección de los grumos del lote maestro elastomérico descargados bajo condiciones de flujo sustancialmente tipo tapón y generalmente a presión ambiente en el extremo de descarga del reactor de coagulación. De la misma forma, las velocidades axiales de la pasta a través de la boquilla de la pasta en la zona de mezcla y, típicamente, en el extremo corriente arriba de la zona de coagulación son sustancialmente más altas que en el extremo de descarga. La velocidad axial de la pasta típicamente será de varios cientos de pies por segundo a medida que entra en la zona de

mezcla, preferiblemente a partir de un tubo de alimentación de calibre pequeño, orientado axialmente de acuerdo con realizaciones preferidas discutidas más adelante. La velocidad axial del flujo resultante en el extremo de entrada de un reactor de coagulación con un área transversal en expansión en una aplicación típica puede ser, por ejemplo, de 5 a 20 pies por segundo, y más usualmente de 7 a 15 pies por segundo. En el extremo de descarga, en contraste de nuevo, la velocidad axial del producto de grumo de lote maestro que está siendo descargada allí en una aplicación típica será de aproximadamente 1 a 10 pies por segundo, y más generalmente de 2 a 5 pies por segundo. Así, el flujo turbulento semiconfinado antes mencionado logra la ventaja altamente significativa de que la goma natural u otro látex elastomérico es coagulado por mezcla con negro de carbón u otro agente de relleno incluso en ausencia de un tratamiento subsecuente en una corriente o tanque de ácido, sal u otra solución de coagulación, con un suministro de producto controlado, preferiblemente cuasimoldeado desde el reactor de coagulación para procesamiento subsiguiente.

Debe entenderse en este aspecto que la referencia de "abierto" con respecto al reactor de coagulación en el extremo de descarga no pretende indicar que el extremo de descarga esté necesariamente expuesto a la vista o tenga fácil acceso por mano. En vez de eso puede estar conectado de forma permanente o liberable a un dispositivo de recolección o un dispositivo de procesamiento subsecuente, tal como un divisor (discutido adicionalmente más adelante), secador, etc. El extremo de descarga del reactor de coagulación está abierto en el sentido importante de que el flujo turbulento dentro de la zona de coagulación del reactor de coagulación, el cual está bajo alta presión y se sellado contra cualquier retroceso significativo (esto es, corriente arriba) que viaja en la zona de mezclado, permite establecer la presión antes mencionada y/o el gradiente de velocidad a medida que se desplaza hacia y sale desde el extremo de descarga.

También debe reconocerse en este aspecto que la turbulencia del flujo disminuye a lo largo del reactor de coagulación hacia el extremo de descarga. Un flujo de tapón sustancial de un producto sólido se alcanza antes del extremo de descarga, dependiendo de factores tales como el porcentaje de utilización de capacidad, selección de materiales y similares. Las referencias a que el flujo es sustancialmente un flujo de tapones en o antes del extremo de descarga del reactor de coagulación debe entenderse a la luz del hecho de que el flujo en el extremo de descarga está compuesto primaria o completamente de grumos del lote maestro, esto es, glóbulos o "gusanos" del lote maestro de elastómero coagulado. El grumo es típicamente cuasimoldeado a la forma interior de la zona de coagulación en el punto a lo largo de la zona de coagulación en la cual el flujo se hace sustancialmente un flujo en tapones. La masa siempre en avance de "gusanos" o glóbulos tienen ventajosamente un flujo tipo tapón en el sentido de que viaja generalmente o primariamente en dirección axial hacia el extremo de descargue y en cualquier punto en el tiempo en una sección transversal dada de la zona de la coagulación cerca del extremo de descarga tiene una velocidad uniforme regularmente, de tal manera que se recoleta y se controla fácilmente para procesamiento posterior. Así, el aspecto de mezcla de la fase fluida divulgado aquí puede llevarse a cabo ventajosamente en un estado de balance o en condiciones de estado de cuasibalance, dando como resultado altos niveles de uniformidad del producto.

Una realización preferida de la etapa de mezcla en húmedo del método y aparato divulgados aquí se ilustra esquemáticamente en la Figura 1. Los experimentados en la técnica reconocerán que los diversos aspectos de la configuración sistema, selección de componentes y similares dependerán hasta cierto grado de las características particulares de la aplicación buscada. Así, por ejemplo, factores tales como la capacidad máxima de rendimiento del sistema y la flexibilidad en la selección del material influirán en el tamaño y disposición de los componentes del sistema. En general, tales consideraciones encajarán bien dentro de la capacidad de las personas experimentadas en la técnica dado el beneficio de la presente divulgación. Se ve que el sistema ilustrado en la Figura 1 incluye medios para alimentar látex de goma natural u otro fluido de látex elastomérico a baja presión y baja velocidad continuamente a una zona de mezcla de un reactor de coagulación. Más particularmente, se muestra un tanque 10 de látex a presión, para mantener el suministro de alimentación de látex bajo presión. Alternativamente, puede utilizarse un tanque de almacenamiento de látex, equipado con una bomba peristáltica o series de bombas u otros medios de alimentación adecuados adaptados para mantener el fluido de látex elastomérico alimentado a través de la línea de alimentación 12 a una zona de mezcla de un reactor de coagulación 14. El fluido de látex en el tanque 10 puede mantenerse bajo presión de aire o nitrógeno o similares, de tal manera que el fluido de látex se alimente la zona de mezcla a una presión lineal de preferiblemente menor de 10 psig, más preferiblemente alrededor de 2 - 8 psig, y típicamente alrededor de 5 psig. La presión de alimentación de látex y las líneas de flujo, conexiones, etc., de los medios de alimentación de látex deben disponerse de manera que produzcan desgarre en el fluido de látex que fluye tan bajo como sea razonablemente posible. Preferiblemente todas las líneas de flujo, por ejemplo, son lisas, con giros solamente de radio grande, si lo hay, e interconexiones línea a línea suaves o suavizadas. La presión se selecciona para producir la velocidad de flujo deseada en la zona de mezcla; un ejemplo de velocidad de flujo útil es no más de aproximadamente 12 pies por segundo.

Los fluidos de látex elastoméricos adecuados incluyen tanto redes elastoméricas naturales como sintéticas y mezclas de látex. El látex debe, desde luego, ser adecuado para coagulación mediante el agente de relleno en partículas seleccionado y debe ser adecuado para el propósito o aplicación buscado del producto de goma final. Estará dentro de la capacidad de los experimentados en la técnica seleccionar un látex elastomérico adecuado o una mezcla adecuada de redes elastoméricas para uso en los métodos y aparatos divulgados aquí, dado el

beneficio de esta divulgación. Elastómeros de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, gomas, polímeros (por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros) de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, acrilonitrilo, etileno y propileno y similares. El elastómero puede tener una temperatura de transición vítrea (Tg) medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) que varía desde aproximadamente -120°C hasta aproximadamente 0°C. Ejemplos incluyen, pero no se limitan a, goma estireno-butadieno (SBR), goma natural y sus derivados tales como el goma clorada, polibutadieno, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno) y los derivados de aceites extensores de cualquiera de ellos. Pueden utilizarse mezclas de cualquiera de los anteriores. El látex puede estar en un líquido portador acuoso. Alternativamente, el líquido portador puede ser un solvente hidrocarburo. En cualquier evento, el fluido de látex elastomérico debe ser adecuado para una alimentación controlada continua a una velocidad, presión y concentración apropiadas en la zona de mezcla. Las gomas sintéticas adecuadas en particular incluyen: copolímeros que van desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 70 por ciento en peso de estireno y desde aproximadamente 90 hasta aproximadamente 30 por ciento en peso de butadieno, tales como un copolímero de 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno, un copolímero de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno, un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno y un copolímero de 50 partes de estireno y 50 partes de butadieno; los polímeros y copolímeros de los dienos conjugados tales como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, y similares, y los copolímeros de tales dienos conjugados con un monómero que contiene un grupo etilénico copolimerizable con el mismo tales como estireno, metil estireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinil-piridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos sustituidos con alquilo, vinil cetona, metil isopropenil cetona, metil vinil éter, ácidos carboxílicos alfa metileno y los ésteres y amidas de los mismos tales como ácido acrílico y amida del ácido dialquilacrílico. También son adecuados para uso aquí copolímeros de etileno y otras olefinas alfa altas tales como propileno, buteno-1 y penteno-1.

El elastómero adicional agregado durante la etapa de mezcla en seco del método de mezcla en húmedo/seco divulgado aquí puede emplear un elastómero o mezcla de elastómeros adecuados para el uso o aplicación buscados, incluyendo los listados anteriormente para uso en la etapa de mezcla en húmedo. De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas, el látex elastomérico empleado en la etapa de mezcla en húmedo es látex de goma natural y el elastómero adicional empleado en la etapa de mezclado en seco es goma de butadieno (BR). En tales realizaciones preferidas, la goma de butadieno forma preferiblemente la fase o constituyente menor de la mezcla de composición elastomérica, lo más preferiblemente de 10% a 50% en peso del elastómero total en la mezcla de composición elastomérica. De acuerdo con ciertas otras realizaciones preferidas, el látex elastomérico empleado en la etapa de mezcla en húmedo es látex de goma natural y el elastómero adicional empleado en la etapa de mezcla en seco es goma de estireno-butadieno (SBR). En tales realizaciones preferidas, el SBR forma preferiblemente la fase o constituyente principal de la mezcla de composición elastomérica, siendo lo más preferiblemente de 50% a 90% en peso del elastómero total en la mezcla de composición elastomérica. De acuerdo con ciertas otras realizaciones preferidas, el elastómero adicional es goma natural. De acuerdo con ciertas otras realizaciones preferidas, el látex elastomérico empleado en la etapa de mezcla en húmedo es látex de goma de butadieno y el elastómero adicional empleado en la etapa de mezcla en seco es SBR. En tales realizaciones preferidas, el SBR preferiblemente es del 10% al 90% en peso del elastómero total en la mezcla de composición elastomérica. De acuerdo con ciertas otras realizaciones preferidas, el látex elastomérico empleado en la etapa de mezcla en húmedo es látex de goma de butadieno y el elastómero adicional empleado en la etapa de mezcla en seco es goma natural. En tales realizaciones preferidas, la goma natural es preferiblemente el constituyente o fase menor de la mezcla de composición elastomérica, lo más preferiblemente de 10% a 50% en peso del elastómero total en la mezcla de composición elastomérica. De acuerdo con ciertas otras realizaciones preferidas al emplearse de látex de goma de butadieno en la etapa de mezcla en húmedo, el elastómero adicional es adicionalmente goma de butadieno. De acuerdo con ciertas otras realizaciones preferidas, el látex elastomérico empleado en la etapa de mezcla en húmedo es SBR y el elastómero adicional es goma de butadieno. En tales realizaciones preferidas, la goma de butadieno preferiblemente va de 10% a 90% en peso del elastómero total en la mezcla de composición elastomérica. De acuerdo con ciertas otras realizaciones preferidas, el látex elastomérico empleado en la etapa de mezcla en húmedo es SBR y el elastómero adicional es goma natural. En tales realizaciones preferidas, la goma natural preferiblemente es el constituyente o fase principal, lo más preferiblemente de 50% a 90% en peso del elastómero total en la mezcla de composición elastomérica. En ciertas otras realizaciones preferidas se emplea SBR tanto en las etapas de mezcla en húmedo como de mezcla en seco, siendo así esencialmente el 100% del elastómero en la mezcla de composición elastomérica.

Como se anotará adicionalmente más abajo, las composiciones de goma pueden contener, además del elastómero y el agente de relleno, agentes de curado, un agente de acoplamiento y opcionalmente, diversos auxiliares de procesamiento, extensores oleosos y antidegradantes. En este aspecto, deberá entenderse que las mezclas de composición elastomérica divulgadas aquí incluyen composiciones vulcanizadas (VR), vulcanizados termoplásticos (TPV), elastómeros termoplásticos (TPE) y poliolefinas termoplásticas (TPO). Los materiales TPV, TPE y TPO se clasifican adicionalmente por su capacidad de ser extrudidos y moldeados varias veces sin pérdida sustancial de las características de rendimiento. Así, al realizar mezclas de composición elastomérica pueden utilizarse uno o más agentes de curado tales como, por ejemplo, azufre, donadores de azufre, activadores, aceleradores, peróxidos y otros sistemas utilizados para efectuar la vulcanización de la composición elastomérica.

5 Cuando el látex elastomérico empleado en la etapa de mezcla en húmedo comprende látex de goma natural, el látex de goma natural puede comprender látex de campo o concentrado de látex (producido, por ejemplo, por evaporación, centrifugación o encremado). El látex de goma natural debe, desde luego, ser adecuado para la coagulación por parte del negro de carbón. El látex es provisto típicamente en un líquido portador acuoso. Alternativamente, el líquido portador puede ser un solvente hidrocarburo. En cualquier caso, el fluido de látex de goma natural debe ser adecuado para la alimentación continua controlada a una velocidad, presión y concentración apropiadas en la zona de mezcla. La inestabilidad bien conocida del látex de goma natural se ajusta de manera ventajosa, en cuanto que es sometido a una presión relativamente baja y bajo desgarramiento a través del sistema hasta que entra en el flujo turbulento semiconfinado antes mencionado al encontrar la velocidad y la energía cinética extraordinariamente altas de la pasta de negro de carbón en la zona de mezcla. En ciertas realizaciones preferidas, por ejemplo, la goma natural se alimenta a la zona de mezcla a una presión de aproximadamente 5 psig, a una velocidad de alimentación en el rango de aproximadamente 3 - 12 pies por segundo, más preferiblemente a aproximadamente 4 - 6 pies por segundo. La selección de un látex o mezcla de látex adecuados caerá bien dentro de la habilidad de las personas experimentadas en la técnica dado el beneficio de la presente divulgación y el conocimiento de los criterios de selección generalmente bien reconocidos en la industria.

10 El fluido de agente de relleno en partículas, por ejemplo, pasta de negro de carbón, se alimenta a la zona de mezcla en el extremo de entrada del reactor de coagulación 14 a través de la línea de alimentación 16. La pasta puede comprender cualquier agente de relleno adecuado en un fluido portador adecuado. La selección del fluido portador dependerá principalmente de la selección del agente de relleno en partículas y de los parámetros del sistema. Pueden utilizarse tanto los líquidos acuosos como no acuosos, siendo preferida el agua en muchas realizaciones en vista de su coste, disponibilidad y adecuabilidad de uso en la producción de negro de carbón y ciertas otras pastas de agentes de relleno.

20 Cuando se utiliza un agente de relleno de negro de carbón, la selección del negro de carbón dependerá principalmente del uso buscado para la mezcla de composición elastomérica. Opcionalmente, el agente de relleno de negro de carbón puede incluir también cualquier material que pueda ser convertido en una pasta y alimentado a la zona de mezcla de acuerdo con los principios divulgados aquí. Agentes de relleno en partículas adicionales adecuados adicionales incluyen, por ejemplo, agentes de relleno conductores, agentes de relleno reforzantes, agentes de relleno que comprenden fibras cortas (típicamente que tiene una relación de aspecto L/D menor de 40), hojuelas, etc. Así, los agentes de relleno en partículas de ejemplo pueden emplearse en la producción de un lote maestro elastomérico de acuerdo con los métodos y aparatos divulgados aquí, y son negro de carbón, sílica ahumada, sílica precipitada, negro de carbón recubierto, negros de carbón funcionalizados químicamente, tales como los que tienen unidos grupos orgánicos, y negro de carbón tratado con silicio, bien sea solos o en combinación uno con otro. Negros de carbón funcionalizados químicamente adecuados incluyen los divulgados en la Solicitud Internacional No. PCT/US9516194 (WO9618688), cuya divulgación se incorpora aquí como referencia. En un negro de carbón tratado con silicio, una especie que contiene silicio tal como óxido o carburo de silicio, se distribuye a través de al menos una porción del agregado de negro de carbón como parte intrínseca del negro de carbón. Los negros de carbón convencionales existen en la forma de agregados, consistiendo cada agregado de una fase sencilla, la cual es carbono. Esta fase puede existir en la forma de una cristalita grafitica y/o carbono amorfo, y usualmente es una mezcla de las dos formas. Tal como se discute aquí en otro lugar, los agregados de negro de carbón puede modificarse depositando especies que contienen silicio, tales como sílica, sobre al menos una porción de la superficie de los agregados de negro de carbón. El resultado puede ser descrito como negros de carbón recubiertos con silicio. Los materiales descritos aquí como negros de carbón tratados con silicio no son agregados de negro de carbón que han sido recubiertos o modificados de alguna otra manera, sino que realmente representan una clase diferente de agregado. En los negros de carbón tratados con silicio, los agregados contienen dos fases. Una fase es carbón, la cual aún está presente como cristalita grafitica y/o carbón amorfo, mientras que la segunda fase es sílica (y posiblemente otras especies que contienen silicio). Así, la fase de las especies que contienen silicio del negro de carbón tratado con silicio son una parte intrínseca del agregado; está distribuida a través de al menos una porción del agregado. Será evidente que los agregados de fase múltiple son bastante diferentes de los negros de carbón recubiertos con sílica mencionados anteriormente, que consisten de agregados de negro de carbón de fase sencilla preformados que tienen especies que contienen silicio depositadas sobre su superficie. Tales negros de carbón pueden ser tratados en su superficie con el fin de colocar una funcionalidad sílica sobre la superficie del agregado de negro de carbón. En este proceso, se trata un agregado existente de tal manera que se deposite i se recubra con sílica (así como posiblemente otras especies que contienen silicio) sobre al menos una porción de la superficie del agregado. Por ejemplo, puede utilizarse una solución acuosa de silicato de sodio para depositar sílica amorfa sobre la superficie de los agregados de negro de carbón en una pasta acuosa a un pH alto, tal como 6 o superior, tal como se discute en la publicación de patente abierta Japonesa no examinada (Kokai) No. 63-63755. Más específicamente, el negro de carbón puede ser dispersado en agua para obtener una pasta acuosa que consiste, por ejemplo, de aproximadamente 5% en peso de negro de carbón y 95% en peso de agua. La pasta se calienta hasta por encima de aproximadamente 70°C, tal como a 85-95°C, y el pH se ajusta por encima de 6, tal como hasta un rango de 10-11 con una solución alcalina. Se hace una preparación separada de solución de silicato de sodio, que contiene la cantidad de sílica que se desea depositar sobre el negro de carbón, y una solución ácida para llevar la solución de silicato de sodio a un pH neutro. El silicato de sodio y las soluciones ácidos se agregan gota a gota a la pasta, la cual se mantiene en su valor de pH de partida con solución de ácido o álcalis según sea

apropiado. La temperatura de la solución también se mantiene. Una rata sugerida para adición de la solución de silicato de sodio es calibrar la adición gota a gota para agregar aproximadamente 3 por ciento en peso de ácido silícico, con respecto a la cantidad total de negro de carbón, por hora. La pasta debe ser agitada durante la adición, y después de terminarla, durante varios minutos (tales como 30) hasta unas pocas horas (esto es, 2-3). En contraste, los negros de carbón tratados con silicio pueden ser obtenidos manufacturando negro de carbón en presencia de compuestos volatilizables con contenido de silicio. Tales negros de carbón se producen preferiblemente en un reactor de negros de carbón de horno modular o "por etapas" que tienen una zona de combustión seguida por una zona de diámetro convergente, una zona de inyección de alimentación de materias primas con un diámetro restringido, y una zona de reacción. Se localizan una zona de enfriamiento corriente abajo de la zona de reacción. Típicamente, se asperja un líquido de enfriamiento, generalmente agua en la corriente de partículas de negro de carbón recién formadas que fluyen desde la zona de reacción. En la producción de negro de carbón tratado con silicio el compuesto volatilizable que contiene silicio antes mencionado se introduce en el reactor de negro de carbón en un punto corriente arriba de la zona de enfriamiento. Compuestos útiles son compuestos volatilizables a temperaturas del reactor de negro de carbón. Ejemplos incluyen, pero no se limitan a, silicatos, tal como tetraetoxi ortosilicato (TEDS) y tetrametoxi ortosilicato, silanos, tales como, tetraclorosilano, y tricloro metilsilano; y polímeros de silicón volátiles tales como octametilciclotetrasiloxano (OMTS). La rata de flujo del compuesto volatilizable determinará el porcentaje en peso de silicio en el negro de carbón tratado. El porcentaje en peso de silicio en el negro de carbón tratado varía típicamente desde aproximadamente 0.1 por ciento a 25 por ciento, preferiblemente desde aproximadamente 0.5 por ciento hasta aproximadamente 10 por ciento, y más preferiblemente desde aproximadamente 2 por ciento hasta aproximadamente 6 por ciento. El compuesto volatilizable puede ser premezclado con la materia prima de alimentación formadora del negro de carbón e introducido con la materia prima de alimentación en la zona de reacción. Alternativamente, el compuesto volatilizable puede ser introducido a la zona de reacción separadamente, bien sea corriente arriba o corriente abajo del punto de inyección de la materia prima de alimentación.

Como se anotó anteriormente, pueden utilizarse los aditivos, y en este aspecto los agentes de acoplamiento útiles para el acoplamiento de la sílica sobre el negro de carbón pueden considerarse como útiles con los negros de carbón tratados con silicio. Los negros de carbón y numerosos agentes de relleno en partículas adecuados están disponibles comercialmente y son conocidos por los expertos en la técnica.

La selección del agente de relleno en partículas o mezclas de agentes de relleno en partículas dependerá principalmente del uso buscado para las mezclas de composición elastomérica. Tal como se utiliza aquí, el agente de relleno en partículas puede incluir cualquier material que pueda ser convertido en una pasta y alimentado a la zona de mezcla de acuerdo con los principios divulgados aquí. Agentes de relleno en partículas adecuados incluyen, por ejemplo, agentes de relleno conductores, agentes de relleno de refuerzo, agentes de relleno que comprenden fibras cortas (que tiene típicamente una relación de aspecto L/D menor de 40), hojuelas, etc. Además de negro de carbón y de los agentes de relleno tipo sílica mencionados anteriormente, pueden conformarse agentes de relleno a partir de arcilla, vidrio, polímeros, tales como fibra de aramida, etc. Estará dentro de la capacidad de las personas experimentadas en la técnica el seleccionar agentes de relleno en partículas adecuados para uso en el método y aparato descritos aquí dado el beneficio de la presente divulgación, y se espera que cualquier agente de relleno adecuado para uso en composiciones elastoméricas puede incorporarse en las composiciones elastoméricas que utilizan las enseñanzas de la presente divulgación. Desde luego, pueden utilizarse también mezclas de los diversos agentes de rellenos en partículas discutidos aquí.

Realizaciones preferidas consistentes con la Figura 1 están adaptadas especialmente para la preparación de un fluido de agente de relleno en partículas que comprende pastas acuosas de negro de carbón. De acuerdo con principios conocidos, se entenderá que los negros de carbón que tienen área superficial inferior por unidad de peso deben ser utilizados en concentraciones más altas en la pasta de partículas para alcanzar la misma eficacia de coagulación que concentraciones inferiores de negro de carbón que tienen mayor área superficial por unidad de peso. El tanque de mezcla con agitación 18 recibe agua y negro de carbón, por ejemplo, negro de carbón opcionalmente en pellas, para preparar un fluido de mezcla inicial. Tal fluido de mezcla pasa a través de la puerta de descarga 20 hacia la línea de fluido 22 equipada con medios de bombeo 24, tal como una bomba de diafragma o similares. La línea 28 pasa el fluido de mezcla a un molino coloidal 32, o alternativamente a un triturador en línea o similares, a través de la puerta de entrada 30. El negro de carbón se dispersa en el líquido portador acuoso para formar un fluido de dispersión el cual pasa a través de la puerta de salida 31 y la línea de fluido 33 hacia un homogenizador 34. Los medios de bombeo 36, que preferiblemente comprenden una bomba de cavidad progresiva o similar están provistos en la línea 33. El homogenizador 34 dispersa más finamente el negro de carbón en el líquido portador para formar la pasta de negro de carbón que se alimenta a la zona de mezcla del reactor de coagulación 14. Tiene un puerto de entrada 37 en comunicación fluida con la línea 33 desde el molino coloidal 32. El homogenizador 34 puede comprender preferiblemente, por ejemplo, un sistema Microfluidizer® disponible comercialmente de Microfluidics International Corporation (Newton, Massachusetts, Estados Unidos). También son adecuados homogenizadores tales como los modelos de las series MS18 y MS45 MC120 disponibles de la APV Homogenizer Division de APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Massachusetts, Estados Unidos). Otros homogenizadores adecuados están disponibles comercialmente y serán evidentes para las personas experimentadas en la técnica, dado el contenido de la presente divulgación. Típicamente, el negro de carbón en agua preparado de acuerdo con el

sistema anteriormente descrito tendrá al menos aproximadamente 90% de aglomerados menores de aproximadamente 30 micrones, más preferiblemente al menos 90% de aglomerados menores de aproximadamente 20 micrones de tamaño. Preferiblemente, el negro de carbón es roto hasta un tamaño promedio de 5 - 15 micrones, por ejemplo, aproximadamente 9 micrones. La puerta de salida 38 pasa la pasta de negro de carbón desde el homogenizador a la zona de mezcla a través de la línea de alimentación 16. La pasta puede alcanzar 10,000 a 15,000 psi en la etapa de homogenización y salir del homogenizador a aproximadamente 600 psi o más. Preferiblemente, se utiliza un alto contenido de negro de carbón para reducir la tarea de eliminar el exceso de agua u otro vehículo. Típicamente, se prefiere aproximadamente 10 a 30 por ciento en peso de negro de carbón. Los experimentados en la técnica reconocerán, dado el beneficio de esta divulgación, que el contenido de negro de carbón (en porcentaje en peso) de la pasta y la velocidad de flujo de la pasta hacia la zona de mezcla deberían coordinarse con la rata de flujo del látex de goma natural hacia la zona de mezcla para alcanzar un contenido deseado de negro de carbón (en phr) en el lote maestro. El contenido de negro de carbón se seleccionará de acuerdo con principios conocidos para alcanzar las características y propiedades de comportamiento del material adecuadas para la aplicación buscada para el producto. Típicamente, por ejemplo, se utilizan negros de carbón de valor CTAB de 10 o más en cantidad suficiente para alcanzar un contenido de negro de carbón en el lote maestro de de al menos aproximadamente 30 phr.

La pasta preferiblemente se utiliza en la producción de lotes maestros inmediatamente después de ser preparada. Los conductos de fluido que portan la pasta y cualquier tanque de almacenamiento opcional y similares, deberían establecer o mantener condiciones que sustancialmente conserven la dispersión del negro de carbón en la pasta. Esto es, la reaglomeración o deposición sustancial del agente de relleno en partículas en la pasta debe evitarse o reducirse hasta un grado razonablemente práctico. Preferiblemente todas las líneas de flujo, por ejemplo, son lisas, con interconexiones lisas línea a línea. Opcionalmente, se utiliza un acumulador entre el homogenizador y la zona de mezcla para reducir fluctuaciones en presión o velocidad de la pasta en la punta de la boquilla de pasta en la zona de mezcla.

El fluido de látex de goma natural u otros fluidos de látex elastoméricos que pasan a la zona de mezcla a través de la línea de alimentación 12 y la pasta de negro de carbón alimentada a la zona de mezcla a través de la línea de alimentación 16 bajo parámetros apropiados del proceso tal como se discutieron anteriormente, pueden producir una nueva composición elastomérica, específicamente, grumos del lote maestro elastomérico. También se proporcionan medios para incorporar diversos aditivos en el lote maestro de elastómero. Un fluido de aditivos que comprende uno o más aditivos puede ser alimentado a la zona de mezcla en forma de una corriente de alimentación separada. Uno o más aditivos también pueden ser premezclados, si es adecuado, con la pasta de negro de carbón o, más típicamente, con el fluido de látex elastomérico. Los aditivos también pueden mezclarse en el lote maestro subsecuentemente, esto es, durante la etapa de mezcla en seco. Numerosos aditivos son bien conocidos para los experimentados en la técnica e incluyen, por ejemplo, antioxidantes, antiozonizantes, plastificantes, auxiliares del proceso (por ejemplo, polímeros líquidos, aceites y similares), resinas, retardantes de llama, aceites extensores, lubricantes y una mezcla de cualquiera de ellos. El uso general y selección de tales aditivos es bien conocido para los experimentados en la técnica. Su uso en el sistema divulgado aquí se entenderá fácilmente con el beneficio de la presente divulgación. De acuerdo con ciertas realizaciones alternativas, también pueden incorporarse agentes de curado de manera similar, para producir una composición de elastómero curable la cual puede ser denominada como compuesto base curable.

El grumo de lote maestro elastomérico se pasa a través del extremo de descarga del reactor de coagulación 14 a un aparato de secado adecuado. En la realización preferida de la Figura 1 el grumo de lote maestro sufre un secado en etapas múltiples. Pasa primero a un extrusor desaguador 40 y luego a través de un transportador por simple caída por gravedad u otros medios adecuados 41 a un extrusor de secado 42. En realizaciones de rutina preferidas consistentes con lo que se ilustra en la Figura 1, en la producción de un lote maestro de goma natural con un agente de relleno de negro de carbón, la operación de desaguado/secado reducirá típicamente el contenido de agua a aproximadamente 0 a 1 por ciento en peso, más preferiblemente, .0 a .5 por ciento en peso. Secadores adecuados son bien conocidos y están disponibles comercialmente, incluyendo, por ejemplo, secadores extrusores, secadores de lecho fluidizado, secadores de aire caliente u otros secadores de horno, y similares, tales como French Mills disponible de la French Oil machinery Co., (Piqua, Ohio, Estados Unidos).

Los grumos del lote maestro seco del extrusor de secado 42 se llevan mediante un transportador de enfriamiento 44 a un embalador 46. El embalador es una característica opcional ventajosa del aparato de la Figura 1, donde los grumos del lote maestro seco se comprimen dentro de una cámara para formar bloques estables comprimidos o similares. Típicamente, cantidades de 25 a 75 libras del lote maestro de elastómero se comprimen en bloques o balas para transporte, procesamiento posterior, etc. Alternativamente, el producto se provee como pellas por ejemplo, cortando los grumos.

Las dimensiones y características de diseño particulares del reactor de coagulación 14, incluyendo la zona de mezcla/ensamblaje de la zona de coagulación, adecuados para una realización de acuerdo con la Figura 1, dependerá en parte de factores de diseño tales como la capacidad de producción deseada, la selección de

5 materiales que se va a procesar, etc. Una realización preferida está ilustrada en la Figura 2 donde un reactor de coagulación 48 tiene una cabeza de mezcla 50 unida a una zona de coagulación 52 con un sello a prueba de fluidos en la unión 54. La Figura 2 ilustra esquemáticamente un primer subsistema 56 para alimentar látex de elastómero a la zona de mezcla, un subsistema 57 para alimentar pasta de negro de carbón u otro fluido de agente de relleno en partículas a la zona de mezcla, y el subsistema 58 para alimentar un fluido de aditivos opcional, aire presurizado, etc., a la zona de mezclado. Se ve que la cabeza de mezcla 50 tiene tres diferentes canales de alimentación 60, 61, 62. El canal de alimentación 60 está provisto para el fluido de látex de goma natural y el canal de alimentación 62 está provisto para la alimentación directa de gas y/o fluido de aditivos. En conexión con las realizaciones preferidas que emplean la inyección directa de aditivos, se logra una ventaja significativa en relación con los aditivos de hidrocarburos o, más generalmente, con aditivos no miscibles con agua. Mientras que es bien conocido emplear intermediarios de emulsión para crear emulsiones de aditivos adecuadas para premezclado con un látex elastomérico, las realizaciones preferidas de acuerdo con la presente divulgación que emplean inyección directa de aditivos puede eliminar no solamente la necesidad de intermediarios de emulsión, sino también el equipo tales como tanques, equipos de dispersión, etc., utilizados previamente en la formación de las emulsiones. Pueden alcanzarse por lo tanto, reducciones en los costes y complejidad de la manufactura. Tal como se discute más adelante adicionalmente, el canal de alimentación 61 a través del cual se alimenta la pasta a la zona de mezcla es preferiblemente coaxial con la zona de mezcla y la zona de coagulación del reactor de coagulación. Mientras que solamente se muestra un canal de alimentación individual para recibir el fluido de látex elastomérico, puede disponerse cualquier número adecuado de canales de alimentación alrededor del canal de alimentación central a través del cual la pasta es alimentada a la zona de mezcla. Así, por ejemplo, en la realización de la Figura 2 puede proveerse un cuarto canal de alimentación a través del cual se alimentan aire atmosférico o aire a alta presión u otro gas a la zona de mezcla. El aire presurizado puede ser inyectado de la misma forma con la pasta a través del canal de alimentación 61 axial central. Los canales de alimentación auxiliares pueden sellarse temporal o permanentemente cuando no están en uso.

25 Se ve que la zona de coagulación 52 del reactor 48 tiene una primera porción 64 que tiene una longitud axial la cual puede seleccionarse dependiendo de los objetivos de diseño para la aplicación en particular buscada. Opcionalmente, la zona de coagulación puede tener un área de sección transversal constante todo a lo largo o sustancialmente todo a lo largo de su longitud axial. Así, por ejemplo, el reactor de coagulación puede definir un canal de flujo tubular recto simple desde la zona de mezcla hasta el extremo de descarga. Preferiblemente, sin embargo, por las razones discutidas anteriormente, tal como se ve en la realización preferida ilustrada en los dibujos, el área transversal de la zona de coagulación 52 se incrementa progresivamente desde el extremo de entrada 66 hasta el extremo de descarga 68. Más específicamente, el área transversal se incrementa en dirección longitudinal desde el extremo de entrada hasta el extremo de descarga. En la realización de la Figura 2, la zona de coagulación se incrementa en el área de sección transversal progresivamente en el sentido de que incrementa continuamente siguiendo la porción de sección transversal 64 constante. Las referencias al diámetro y al área de sección transversal del reactor de coagulación (o, más apropiadamente, la zona de coagulación definida dentro del reactor de coagulación) y otros componentes, a menos que se establezca otra cosa, se deben entender como el área en sección transversal del pasaje de flujo abierto y el diámetro interior de tal pasaje de flujo.

40 La composición de elastómero, específicamente, el látex elastomérico coagulado en la forma de un grumo de lote maestro 72, se ve cuando está siendo descargado desde el reactor de coagulación 48 a través de un divisor 70. El divisor 70 es un conducto ajustable conectado al reactor de coagulación en el extremo de descarga 68. Es ajustable de tal manera que pase selectivamente el grumo del lote maestro de elastómero 72 a cualquiera de diversos sitios de recepción diferentes. Esta característica facilita ventajosamente la eliminación de grumos del lote maestro de la corriente de producto, por ejemplo, para pruebas o al comienzo de una producción cuando la inestabilidad inicial del proceso puede dar como resultado temporalmente un producto inferior. Además, el divisor proporciona flexibilidad en el diseño al producto directo desde el reactor de coagulación a diferentes rutas de procesamiento posterior. De acuerdo con la realización preferida de la Figura 1, el grumo del lote maestro 72 que está siendo descargado desde el reactor de coagulación 48 a través del divisor 70 se recibe en un secador 40.

50 La dimensión en sección transversal del reactor de coagulación 48 se ve incrementar en un ángulo global α entre el extremo de entrada 66 y el extremo de descarga 68. El ángulo es mayor de 0° y en realizaciones preferidas es menor de 45° , más preferiblemente menor de 15° , lo más preferiblemente de 0.5° a 5° . Se anota que el ángulo α es la mitad de un ángulo, en cuanto se mide a partir del eje longitudinal central de la zona de coagulación hasta un punto A en la circunferencia exterior de la zona de coagulación al final del reactor de coagulación. En este aspecto, debe entenderse que el área transversal de la porción corriente arriba del reactor de coagulación, esto es, la porción cercana al extremo de entrada 66, se incrementa preferiblemente de forma suficientemente lenta para alcanzar un cuasimoldeo del coágulo de acuerdo con los principios discutidos anteriormente. Un ángulo demasiado grande de expansión de la zona de coagulación puede dar como resultado que el lote maestro de elastómero no se produzca en forma en forma de grumos deseables de glóbulos o gusanos y simplemente se asperje a través del reactor de coagulación. El incremento del calibre del reactor de coagulación muy lentamente puede dar como resultado, en ciertas realizaciones, un retroceso o acumulación de los productos alimentados y del producto de reacción en la cabeza de mezcla. En una porción corriente abajo de la zona de coagulación, donde el látex se ha coagulado suficientemente y el flujo se ha hecho esencialmente un flujo de tapones, la zona de coagulación puede extenderse

bien sea con o sin incremento en el área transversal. Así, cualquier referencia aquí a la zona de coagulación en realizaciones preferidas que tienen un área transversal que se incrementa progresivamente debe entenderse como referencia primariamente a esa porción de la zona de coagulación donde el flujo no es sustancialmente un flujo de tapón.

5 El área transversal de la zona de coagulación (esto es, al menos la porción corriente arriba de la misma, tal como se discute inmediatamente más arriba) puede incrementarse a manera de etapas, más que en la forma continua ilustrada en la realización de la Figura 2. En la realización ilustrada en la Figura 3, se ve que un sistema de flujo continuo para la producción de un lote maestro elastomérico de acuerdo con el método de aparatos descrito aquí, incluye una zona de cabeza de mezcla/coagulación donde el área transversal de la zona de coagulación se incrementa a manera de etapas. Preferiblemente, las secciones individuales en la zona de coagulación en tal realización por etapas tienen una conexión fácil a secciones adyacentes. Esto es, se combina generalmente para formar una superficie de zona de coagulación generalmente continua y suave, en oposición por ejemplo, a un incremento agudo o instantáneo en el diámetro de una sección a la siguiente. La zona de coagulación de la Figura 3 se incrementa en tres etapas, de tal forma que hay cuatro secciones diferentes o subzonas 74-77. En consistencia con los principios de diseño discutidos inmediatamente más arriba, el área transversal de la zona de coagulación 53 se incrementa desde el extremo de entrada 66 hasta el punto A en el extremo de descarga 68 en un ángulo global el cual alcanza el control de flujo necesario en la porción corriente arriba del reactor de coagulación. La primera sección 74 puede considerarse incluyendo (a) la porción de diámetro constante de la cabeza de mezcla 50 inmediatamente corriente abajo de la forma de mezcla, y (b) la misma o similar porción de diámetro conectada allí en la unión 54 en el extremo de entrada 66. Esta primera sección tiene un diámetro de sección transversal constante D_1 y una dimensión axial de longitud L_1 . En esta primera sección 74 la longitud L_1 debe ser mayor que tres veces el diámetro D_1 , más preferiblemente mayor que cinco veces D_1 , y lo más preferiblemente desde aproximadamente 12 a 18 veces D_1 . Típicamente, esta sección tendrá una longitud de aproximadamente 15 veces D_1 . Cada sección subsecuente tiene preferiblemente una dimensión transversal constante y un área transversal aproximadamente el doble de la sección precedente (esto es, corriente arriba) así, por ejemplo, la sección 75 tiene una dimensión transversal constante binaria transversal que es dos veces la de la sección 74. En la misma forma, el área transversal de la sección 76 es el doble de la sección 75, y el área transversal de la sección 77 es el doble de la sección 76. En cada una de las secciones 75-77, la longitud es preferiblemente mayor que tres veces su diámetro, más preferiblemente alrededor de 3 a 7 veces su diámetro en general alrededor de cinco veces su diámetro. Así, por ejemplo, en la sección 76 la dimensión longitudinal L_3 es preferiblemente aproximadamente cinco veces su diámetro D_3 .

Un ensamblaje de cabeza de mezcla y zona de coagulación correspondiente a la realización de la Figura 3 se muestra en la Figura 4 parcialmente en vista de sección. La cabeza de mezcla 50 integrada con el extensor 53 de la zona de coagulación a través de la unidad 54. Define una zona de mezcla donde los multicanales múltiples de alimentación 60, 61, 62 forman una unión, con un canal elongado sustancialmente cilíndrico 80 sustancialmente coaxial con la porción de la zona de coagulación dentro del extensor 53. Se reconocerá que no es esencial para la operatividad del método y aparato descritos aquí, definir precisamente los límites de la zona de mezcla y/o de la zona de coagulación. Son posibles numerosas variaciones en el diseño de los canales de flujo, área de unión, como será evidente para aquellas personas experimentadas en la técnica dado el beneficio de la presente divulgación. En este aspecto, a manera de una guía preferida en general, en realizaciones del tipo ilustrado en la Figura 4, por ejemplo, la punta para pastas 67 está corriente arriba del inicio de la porción cilíndrica 80, estando centrada aproximadamente de forma longitudinal en la unión de los canales de alimentación. En tales realizaciones, preferiblemente, el área transversal mínima definida por el cono imaginario desde la punta para pastas 67 hasta el perímetro circunferencial al comienzo de la porción cilíndrica 80 es ventajosamente mayor que, o al menos igual a, el área transversal del canal de alimentación de látex 60. Preferiblemente, tanto el canal 80 y al menos la porción corriente arriba de la zona de coagulación donde existe turbulencia de flujo antes de completar sustancialmente la coagulación de látex elastomérico, tiene una sección transversal circular.

Los medios para alimentar la pasta de negro de carbón u otro fluido de agente de relleno en partículas según se ve comprende un tubo de alimentación 82 que se extiende sustancialmente de forma coaxial con la cámara de mezcla a una abertura o punta de boquilla para pasta 67 la cual se abre hacia la zona de coagulación. Esta es una característica altamente ventajosa de las realizaciones preferidas discutidas aquí. La pasta de negro de carbón, como se anotó anteriormente, se alimenta a la zona de mezcla a una velocidad muy alta con respecto a la velocidad de alimentación del látex, y la disposición axial del tubo de alimentación 82 de calibre estrecho da como resultado un excelente desarrollo de turbulencia de flujo. El diámetro D_m del canal 80 (el cual, como se anotó anteriormente, es de manera preferible sustancialmente igual al diámetro D_1 de la porción que sigue inmediatamente de la sección 74 de la zona de coagulación) es preferiblemente al menos dos veces el diámetro interno del tubo de alimentación de pasta 82, más preferiblemente de forma aproximada de 4 a 8 veces el diámetro del tubo de alimentación 82, típicamente alrededor de 7 a 8 veces ese diámetro. Se ve que el tubo de alimentación 82 forma un sello hermético a los fluidos con el puerto de entrada 83 en el extremo corriente arriba del canal de alimentación 61 de la cabeza de mezcla 50. El diámetro del tubo de alimentación axial 82 está determinado principalmente por la rata de flujo volumétrica requerida y la velocidad axial de la pasta a medida que pasa a través de la punta de boquilla de pasta 67 hacia la cámara de mezcla. El volumen y velocidad correctos y requeridos pueden determinarse fácilmente por las

personas experimentadas en la técnica dado el beneficio de esta divulgación, y será una función, en parte, de la concentración y selección de los materiales. Realizaciones tales como la ilustrada y divulgada aquí, en donde el tubo de alimentación para la pasta de negro de carbón es removible, proporciona una flexibilidad deseable en la manufactura de diferentes composiciones del lote maestro en tiempos diferentes. El tubo de alimentación usado en una producción puede retirarse y ser reemplazado por un tubo de calibre mayor o menor apropiado para una producción subsecuente. A la vista de la presión y velocidad a las cuales la pasta sale del tubo de alimentación, puede denominarse como una aspersión o chorro en la zona de mezcla. Esto debe entenderse con el significado de en al menos en ciertas realizaciones, de una inyección a alta velocidad de la pasta en un área ya sustancialmente llena con fluido. Esto es, una aspersión en el sentido de su distribución inmediata a medida que pasa a través de la punta de la boquilla de pasta, y no necesariamente en el sentido de gotitas de material que vuelan libremente en una trayectoria simple de aspersión.

Los canales de alimentación adicionales 60 y 62 según se ve forman una unión 84, 85, respectivamente, con el canal de alimentación 60 y el canal 80 corriente abajo en un ángulo β . El ángulo β puede en muchas realizaciones tener un valor desde mayor de 0° hasta menos de 180°. Típicamente, β puede ser, por ejemplo, de 30°-90°. Es deseable evitar una presión negativa, esto es, una cavitación del fluido de látex a medida que es arrastrado por la pasta a alta velocidad que sale en la punta de la boquilla de pasta 67, puesto que esto puede causar desventajosamente una mezcla inconsistente que lleva a un producto de lote maestro inconsistente. Puede inyectarse aire u otro gas o alimentarse de alguna otra manera en la zona de alimentación para ayudar en la ruptura de cualquier tal vacío. Además, una línea de alimentación expandida para el látex de goma natural que lleva al puerto de entrada 86 del canal de alimentación 60 es deseable para actuar como un reservorio de fluido de látex. En la realización preferida de la Figura 4, el canal de alimentación de látex 60 intersecta la zona de mezcla adyacente a la punta de boquilla de pasta 67. Alternativamente, sin embargo, el canal de alimentación de látex puede intersectar la corriente arriba o corriente abajo del canal de mezcla de la punta de la boquilla de pasta 67.

La pasta de negro de carbón u otro fluido de agente de relleno en partículas se suministra típicamente al tubo de alimentación 82 a una presión por encima de aproximadamente 300 psig, tal como aproximadamente 500 a 5000 psig, por ejemplo aproximadamente 1000 psig. Preferiblemente la pasta de líquido es alimentada en la zona de mezcla a través de la punta de boquilla de pasta 67 a una velocidad por encima de 100 pies por segundo, preferiblemente de aproximadamente 100 hasta aproximadamente 800 pies por segundo, más preferiblemente aproximadamente 200 a 500 pies por segundo, por ejemplo, aproximadamente 350 pies por segundo. Las flechas 51 en la Figura 4 representan la dirección general de flujo del látex elastomérico y de los materiales de alimentación auxiliares a través de los canales de alimentación 60 y 62 hacia el canal 80 por debajo de la punta de la boquilla de pasta 67. Así los fluidos de pasta y látex son alimentados a las zonas de mezcla a velocidades de corriente de alimentación enormemente diferentes, de acuerdo con los números establecidos anteriormente. Sin querer estar limitados por la teoría, se entiende actualmente que la alimentación diferencial alcanza condiciones de desgarramiento del látex en la zona de mezcla que llevan a una buena macrodispersión y coagulación.

Una realización preferida alternativa se ilustra en las Figuras 5 y 6, donde el tubo de alimentación axial sencillo 82 en la realización de la Figura 4 es reemplazado por tubos de alimentación múltiples que se extienden axialmente 90 - 92. Pueden emplearse incluso números mayores de tubos de alimentación, por ejemplo, hasta aproximadamente 6 u 8 tubos de alimentación que se extienden axialmente. Ventajosamente, la flexibilidad en la producción se alcanza utilizando diferentes tubos de alimentación de diámetro diferente para la producción de formulaciones diferentes. También, pueden utilizarse simultáneamente tubos de alimentación múltiple para alcanzar una buena turbulencia de flujo dentro de la zona de mezcla y zona de coagulación del reactor de coagulación.

Una realización alternativa de la cabeza de mezcla se ilustra en la Figura 7. Se ve que la cabeza de mezcla 150 define una zona de mezcla 179. Un canal de alimentación axial 161 recibe un tubo de alimentación 182 adaptado a para alimentar pasta de negro de carbón u otro fluido de agente de relleno en partículas a alta velocidad en la cámara de mezcla 179. Puede verse que el orificio central en el tubo de alimentación 182 termina en la punta de la boquilla de pasta 167. Un territorio de boquilla de diámetro constante 168 está inmediatamente corriente arriba de la punta de la boquilla de pasta 167, llevando a un área de orificio mayor 169. Preferiblemente la dimensión axial del terreno 168 es de aproximadamente 2 a 6, por ejemplo, aproximadamente 5 veces su diámetro. Un segundo canal de alimentación 160 forma una unión 184 con la zona de mezcla 179 a un ángulo de 90° para alimentar el fluido de látex elastomérico a la zona de mezcla. El diámetro transversal del canal de alimentación de fluido de látex 160 es sustancialmente mayor que el diámetro transversal de la punta de la boquilla de pasta 167 y el terreno 168. Sin querer limitarse a la teoría, la elongación axial del territorio de boquilla 168, acoplada con la sección de orificio de diámetro expandido corriente arriba del terreno de la boquilla, se considera por proveer estabilidad ventajosa en el flujo de pasta a través del tubo de alimentación 182 en la zona de mezcla 179. Se encuentra que el orificio del tubo de alimentación 182 funciona bien con un bisel de 20°, esto es, un área cónica 169 que se expande en la dirección corriente arriba a aproximadamente un ángulo de 20°. Corriente abajo de la zona de mezcla 179 hay una zona de coagulación elongada. Consistente con los principios discutidos anteriormente, tal zona de coagulación necesita ser elongada sólo marginalmente. Esto es, su dimensión axial necesita ser solamente marginalmente más grande que su diámetro. Preferiblemente, sin embargo, se utiliza una zona de coagulación progresivamente agrandada.

Como se discutió anteriormente, la coagulación del lote maestro elastomérico es sustancialmente completa en o antes del extremo del reactor de coagulación. Esto es, la coagulación ocurre sin la necesidad de agregar una corriente de solución coagulante o similar. La coagulación puede ocurrir en la zona de mezcla. La zona de mezcla puede ser considerada toda o porción de la zona de coagulación para este propósito. También, con referencia a la coagulación sustancialmente completa antes de que el lote maestro de elastómero salga del reactor de coagulación no implica que se excluya la posibilidad de un procesamiento subsecuente y de etapas de tratamiento subsiguientes, para cualquiera de los diversos propósitos apropiados para el uso buscado del producto final. En este aspecto, la coagulación sustancialmente completa en realizaciones preferidas del nuevo método divulgado aquí empleando látex de goma natural significa que al menos aproximadamente 95 por ciento del hidrocarburo de la goma del látex es coagulado, más preferiblemente al menos aproximadamente 97 por ciento en peso, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 99 por ciento en peso es coagulado.

El lote maestro (u otra composición de elastómero) producido por la etapa de mezcla en húmedo sufre opcionalmente cualquier procesamiento adicional adecuado antes de la adición del elastómero adicional en la etapa de mezcla en seco del método en húmedo/seco divulgado aquí. Un aparato adecuado para la etapa de mezcla en seco es obtenible comercialmente y será evidente para los experimentados en la técnica dado el beneficio de esta divulgación. Un aparato de mezcla en seco adecuado incluye, por ejemplo, mezcladores Banbury, molinos, mezcladores de rodillo, etc. Los coágulos de la etapa de mezclado en húmedo, con o sin procesamiento intermediario adicional, se introducen en el mezclador Banbury u otros dispositivos de mezcla junto con el elastómero adicional en cualquier orden adecuado y en proporción relativa adecuada para el uso aplicación pretendidos. Estará dentro de la habilidad de los experimentados en la técnica, dado el beneficio de esta divulgación determinar un orden adecuado de adición y proporción relativa para el producto de mezcla en húmedo y el elastómero adicional. De la misma forma, caerá dentro de la habilidad de los experimentados en la técnica dado el beneficio de esta divulgación seleccionar ingredientes adicionales adecuados para adicionar durante la etapa de mezcla en seco adecuados para el uso o aplicación pretendidos, por ejemplo, aceites extensores, agentes de curado, y otros aditivos conocidos para su uso en composiciones elastoméricas y mezclas de composiciones elastoméricas del tipo general divulgado aquí.

El método y el aparato divulgados y descritos aquí producen mezclas de composiciones elastoméricas que tienen excelentes propiedades físicas y características de rendimiento. Las mezclas de composición elastomérica divulgadas aquí incluyen composiciones de lote maestro producidas por los métodos y aparatos antes mencionados, así como compuestos intermediarios y productos terminados hechos a partir de tales composiciones de lote maestro. Principalmente, pueden producirse lotes maestros elastoméricos utilizando látex de goma natural (concentrado de látex o látex de campo), junto con diversos grados de agente de relleno de negro de carbón, que tienen excelentes propiedades físicas y características de rendimiento. Los negros de carbón actualmente en amplio uso comercial para aplicaciones tales como rodamiento de neumático han sido usados exitosamente, así como negros de carbón considerados hasta ahora inadecuados para uso comercial en aparatos y métodos de producción conocidos. Aquellos no adecuados debido a su alta área superficial y baja estructura los hacen imprácticos para alcanzar niveles aceptables de macrodispersión en niveles de carga comercialmente rutinarios para los negros de carbón y/o para preservar el peso molecular del elastómero y son altamente preferidos para ciertas aplicaciones de las mezclas de composición elastomérica divulgadas aquí. Tales mezclas de composición elastomérica se encuentran con una excelente dispersión de negro de carbón en el elastómero. Además, estos resultados ventajosos fueron alcanzados sin necesidad de una etapa de coagulación que involucre un tanque de tratamiento o una corriente de solución ácida u otro coagulante. Así, no solamente se evita el costo y complejidad de tales tratamientos con coagulantes, sino que también se evita la necesidad de manejar corrientes de efluente de tales operaciones.

Las técnicas de trituración en seco conocidas anteriormente de podrían lograr una dispersión igual de los agentes de relleno en mezclas de composiciones elastoméricas sin una degradación significativa del peso molecular y, por lo tanto, no podían producir las composiciones de goma natural hechas de acuerdo con ciertas realizaciones preferidas divulgadas. En este aspecto, las mezclas de composiciones elastoméricas divulgadas aquí tienen excelente macrodispersión del negro de carbón en goma natural, incluso de negros de carbón que tienen una relación de estructura a área superficial DBPA: CTAB menor de 1.2 e incluso menor de 1.0, con alto peso molecular de la goma natural. Las técnicas de mezcla conocidas en el pasado no alcanzan tal excelente macrodispersión del negro de carbón sin degradación significativa del peso molecular de la goma natural y, por lo tanto, no producen las composiciones de lote maestro y otras composiciones elastoméricas divulgadas. Las mezclas de composiciones elastoméricas preferidas de acuerdo con esta divulgación, que tienen niveles de macrodistribución de negro de carbón no alcanzados hasta ahora, pueden utilizarse en lugar de materiales elastoméricos conocidos anteriormente que tienen macrodispersión más pobre. Así, las mezclas de composición elastomérica divulgadas aquí pueden ser utilizadas como compuestos curados de acuerdo con técnicas conocidas. Tales compuestos curados se encuentran en realizaciones preferidas que tienen características físicas y propiedades de rendimiento en general comparables con, y en algunos casos significativamente mejores que, aquellas de compuestos curados comparables que comprenden lotes maestros de macrodispersión más pobre. Las mezclas de composición elastomérica pueden producirse de acuerdo con la presente invención, con tiempo de mezcla reducido, consumo de energía reducido y/o otros ahorros de costes.

Tal como se utiliza aquí, la estructura de negro de carbón puede medirse como el valor de adsorción de ftalato de dibutilo (DBPA), expresado como centímetros cúbicos de DBPA por 100 gramos negro de carbón, de acuerdo con el procedimiento definido en ASTM D2414. El área superficial de negro de carbón puede medirse como CTAB expresado como metros cuadrados por gramo de negro de carbón, de acuerdo con el procedimiento establecido en ASTM D3765-85. Se reconocerá que otros factores que afectan el nivel de dispersión alcanzable utilizando los métodos y aparatos descritos aquí, incluyen la concentración del negro de carbón en la pasta, el consumo de energía total en la pasta y consumo de energía durante la mezcla de las corrientes de fluidos, etc.

La calidad de la macrodispersión del negro de carbón en los lotes maestros de goma natural divulgados aquí es significativamente mejor que en los lotes maestros conocidos previamente de MW_{sol} aproximadamente igual (peso promedio). En algunas realizaciones preferidas se logra una excelente distribución de negro de carbón con MW_{sol} aproximadamente igual al de la goma natural en el estado de látex de campo, (por ejemplo, aproximadamente 1,000,000) una condición no alcanzada previamente. La ventaja de la calidad de la dispersión es especialmente significativa en las realizaciones preferidas antes mencionadas utilizando negro de carbón con baja estructura y alta área superficial, por ejemplo, DBPA menor de 110 cc/100 g. Un CTAB superior a 45 a 65 m²/g, y DBPA: CTAB menor de 1.2 y preferiblemente menor de 1.0.

Ejemplos

Procedimientos de prueba

Los siguientes procedimientos de prueba fueron utilizados en los ejemplos y comparaciones presentados más adelante.

1. Goma enlazada: Una mezcla que pesa 0.5 g. ± 0.025 g. se pesa y coloca en 100 ml tolueno en un matraz sellado y se almacena a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas. El tolueno se reemplaza entonces con 100 ml de tolueno fresco y el matraz se almacena durante 4 días. Se retira entonces la muestra del solvente y se seca al aire bajo una cabina a temperatura ambiente durante 24 horas. La muestra se seca entonces adicionalmente un horno al vacío a temperatura ambiente durante 24 horas. Se pesa entonces la muestra y la goma enlazada se calcula a partir de los datos de pérdida de peso.

2. MW_{sol} : Tal como se utiliza en esta divulgación y en las reivindicaciones, MW_{sol} se refiere al peso molecular promedio en peso de la porción sol de la goma natural. Las técnicas GPC estándar para la medición del peso molecular fueron seguidas de acuerdo con lo siguiente:

2.1 Dos columnas 10 μm 10⁶ Å, una columna 10 μm 500 Å y una columna de lecho mixto de 10 μm de Polymer Laboratories, UK.

2.2 Detección UV a 215 nm.

2.3 Solvente: Tetrahidrofurano (THF)

2.4 Concentración, nominalmente 2 mg/ml en THF.

2.5 Las muestras se dejan disolver en THF durante 3 días, estabilizadas con BHT.

2.6 Las soluciones se centrifugan para separar cualquier gel y el sobrenadante se inyecta sobre la columna.

2.7 Preparaciones de muestras. La preparación de muestra se diseña para preparar concentraciones sol en el rango de 0.5 a 0.05 por ciento en peso para proveer una buena respuesta en el detector para medición exacta de la distribución de peso molecular. Dependiendo de la carga del agente de relleno, el peso de la muestra se ajusta de acuerdo con la siguiente fórmula:

Peso de muestra = (100 + carga de agente de relleno (phr))*20/100 mg +/- 2 mg

Las muestras se colocan en viales protegidos al UV y disueltas en 4 ml de tetrahidrofurano estabilizado (THF) que contiene 0.02% hidroxitolueno butilado (BHT) durante tres días. El sobrenadante de la etapa de disolución, que contiene principalmente la porción de sol, se transfiere a tubos de centrifuga en teflón y se centrifuga en una centrifuga Avanti 30 (Beckman) durante 60 minutos a 26,000 revoluciones por minuto (correspondiente a una fuerza de campo máxima de 57,500 g). Con esta fuerza de campo, la mayor parte de la fase en gel se sedimenta dejando un sobrenadante libre de gel. Esta solución libre de gel se diluye a 1:5, de nuevo utilizando THF estabilizado. En

este punto, las muestras se transfieren a viales de GPC y se colocan dentro de un Waters 717 Auto-Muestrar (Water Corporation, Milford, Massachusetts, Estados Unidos) en preparación para la prueba de GPC.

5 Determinación del peso molecular. El peso molecular promedio en peso de la porción de sol MW_{sol} se determina entonces. Utilizando el software Millenium (disponible de Waters Corporation, Milford, Massachusetts, Estados Unidos) se define una línea base utilizando el modo valle a valle dentro de incrementos de tiempo de 15 y 35 minutos. Este incremento de tiempo es apropiado para el conjunto de columnas descrito anteriormente en el parágrafo 2.1 con una rata de flujo de fase móvil definida en 0.75 ml/minuto. Una vez que se establece una línea base razonable puede determinarse la distribución. El tiempo de elución se convierte en peso molecular. Las soluciones de poliestireno hechas a partir de estándares comercialmente disponibles (EasiCal: Polymer Laboratories, Reino Unido) se preparan con un contenido de una serie de pesos moleculares con distribuciones muy estrechas. La conversión del peso molecular de poliestireno a equivalentes de peso molecular de poliisopreno se basa en el método de calibración universal de Benoit y colaboradores. El radio hidrodinámico es proporcional al producto del peso molecular por la viscosidad intrínseca. Después de convertir los pesos moleculares de poliestireno en equivalentes de poliisopreno, la curva de calibración relaciona el peso molecular absoluto con el tiempo de elución. Los estándares son analizados bajo condiciones idénticas a las muestras, y los estándares se integran para asignar el peso molecular apropiado para un tiempo de elución dado, con base en la mejor coincidencia de los datos de los estándares. Una vez que la distribución basada en el tiempo se convierta apropiadamente en peso molecular, los promedios de peso molecular apropiados se calculan mediante el software Millenium de Waters.

3. Viscosidad de Mooney: Se siguieron los procedimientos estándar para ML (1+4)@100°C.

20 4. Condiciones de curado en muestra de prueba:

Se curaron muestras de prueba a 150°C durante los períodos de tiempo indicados más abajo:

4.1 Lámina Ténsil: 20 minutos.

4.2 Resiliencia: 23 minutos.

4.3 Dureza: 23 minutos.

25 4.4 Configuración por calor: 25 minutos.

5. Dispersión: Se utiliza el método de Cabot Dispersion Chart con evaluación subjetiva de micrografías ópticas 50x. (Método ASTM D2663).

6. Tensión-estiramiento: Probado de acuerdo con BS903: A2 e ISO 37.

7. Dureza: Probado de acuerdo con ISO 48 (1994), temperatura 23°C.

30 8. Resiliencia: Probado de acuerdo con BS903: A8 (1990), Método A, temperatura 23°C (pieza de prueba en disco moldeado de 8 mm).

9. Configuración por calor: Probado de acuerdo con la ASTM D623, Método A.

9.1 Temperatura de Inicio: 23°C

9.2 Carga estática: 24 libras.

35 9.3 Impacto: 0.225 pulgadas.

9.4 Frecuencia: 30 Hz.

9.5 Recorrido durante 30 minutos.

10. Tan δ : medida en Rheomebics® modelo RDS II. Los valores reportados son máximos para barridos de estiramiento. Los barridos de estiramiento a 0°, 30°, y 60°C, 1 Hz, y 0.1% a 60% de estiramiento.

40 11. Resistencia al Crecimiento de Fracturas: Medido de acuerdo con ASTM D3629-94

Ejemplo A

5 Se produjo un lote maestro de elastómero (lote maestro producido para su uso con la presente invención) para uso que la presente invención. Específicamente, se produjo un lote maestro elastomérico que comprende látex de campo de goma natural estándar de Malasia con 52.5 de agente de relleno consistente de negro de carbón de grado comercial N234 disponible en Cabot Corporation. Las propiedades del látex de campo de goma natural se proveen en la Tabla 1 más abajo.

Tabla 1 Propiedades de látex de goma natural

Aditivos	% de goma seco	% de Sólidos Totales	% Cenizas	Nitrógeno ppm	Ácidos Grasos Volátiles	ML(1+4) @100 C
0.15% HNS ^a 0.3% NH ₃ , ZnO, TMTD ^b	28.4	34.2	0.38	0.366	0.052	68
a. HNS: hidroxilamina neutra al sulfato, estabilizador de viscosidad Mooney.						
b. ZnO/TMTD: Utilizado para conservación biológica, típicamente 0.025 % de una mezcla 1:1.						

10 La formulación del compuesto completo se muestra en la Tabla 2 más abajo, y es representativa del rodamiento para neumáticos de camión comercial que tiene excelente resistencia a la reversión durante el curado.

Tabla 2 Formulación de Lote Maestro

Ingrediente	Partes en peso
Goma	100
Negro de Carbón	52.5
ZnO	4.0
Ácido Esteárico	2.0
6PPD (antioxidante)	2.0
Mejorado a prueba de Sol (cera)	2.0
Ennerflex 74 (aceite aromático)	3.0
Total	165.5

15 El aparato de producción de lote maestro elastomérico fue sustancialmente idéntico al aparato descrito anteriormente con referencia a las Figuras 1 y 7 de los dibujos. La punta de boquilla para pasta (véase referencia N° 167 en la Figura 7) tenía 0.039 pulgadas de diámetro y un cubrimiento (véase referencia No. 168 en la Figura 7) con una longitud axial de 0.2 pulgadas. La zona de coagulación fue 0.188 pulgadas de diámetro y tenía 0.985 pulgadas de longitud axial de diámetro constante entre la zona de mezcla y su extremo de descarga. La preparación del lote maestro se describe en mayor detalle inmediatamente a continuación.

20 1. Preparación de la pasta de negro de carbón. Se mezclaron bolsas de negro de carbón con agua desionizada en un tanque para pasta de negro de carbón equipado con un agitador. El agitador rompe las pellas en fragmentos y se forma una pasta cruda con 12.5 en peso de negro de carbón. Durante la operación, esta pasta se bombeó continuamente mediante una bomba de diafragma de aire hacia un molino coloidal para una dispersión inicial. La pasta fue alimentada entonces mediante una bomba de cavidad de avance hacia un homogenizador, específicamente homogenizador modelo M3 de APV Gaulin, Inc. El homogenizador produjo una pasta finamente triturada. La velocidad de flujo de pasta desde el homogenizador a la zona de mezcla fue definida por la velocidad del homogenizador, actuando el homogenizador como una bomba de desplazamiento positivo de alta presión. La
25 La rata de flujo de pasta fue monitoreada con un medidor de flujo de masa Micromotion®. La pasta de negro de carbón fue alimentada al homogenizador a una presión que varía de 50 a 100 psig y la presión de homogenización fue definida en 4000 psig, de tal forma que la pasta fue introducida como un chorro en la zona de mezcla a una velocidad de flujo de 4.1 hasta 4.4 lb/minuto y a una velocidad de aproximadamente 130 pies/segundo.

2. Suministro de látex. El látex fue cargado en un tanque de alimentación presurizado de 100 galones. Se agregó emulsión antioxidante al látex antes de la carga. Se agregaron los antioxidantes consistentes de 0.3 phr de tris nonil fenil fosfito (TNPP) y 0.4 phr de Santoflex® 134 (mezcla de alquil-aril p-fenilendiamina). Cada uno de los antioxidantes fue preparado como una emulsión al 15% en peso utilizando 3 partes de oleato de potasio por 100 partes de antioxidante junto con hidróxido de potasio para ajustar la emulsión a un pH de aproximadamente 10. También, se agregó un aceite extensor a 3 phr. Se utilizó una presión de aire (51 psig) para mover el látex desde el tanque de alimentación a la zona de mezcla del reactor de coagulación. La rata de flujo del látex fue de 3.2 a 3.4 libras/minuto y aproximadamente 3.8 pies por segundo, y se midió y controló automáticamente con un medidor de flujo de masa Micromotion® y una válvula de pinza de tubo de goma. La carga deseada de negro de carbón de 52.5 phr fue obtenida manteniendo una relación apropiada de la velocidad de alimentación de látex a la velocidad de alimentación de la pasta de negro de carbón.

3. Mezcla de negro de carbón y látex. La pasta de negro de carbón y el látex fueron mezclados arrastrando el látex hacia la pasta de negro de carbón. Durante el arrastre, el negro de carbón fue mezclado íntimamente con el látex y la mezcla fue coagulada. Del reactor de coagulación salieron "gusanos" de coágulo suaves, húmedos esponjosos.

4. Desaguado. El grumo húmedo descargado del reactor de coagulación tenía aproximadamente 79% de agua. El grumo húmedo fue desaguado hasta aproximadamente 5 a 10% de humedad con un extrusor de desaguado (The French Oil Mill Machinery Company; 3½ pulgadas de diámetro). En el extrusor, el grumo húmedo fue comprimido y se exprimió el agua desde el grumo y a través de un barril con ranuras del extrusor.

5. Secado y enfriamiento. El grumo desaguado se dejó caer en un segundo extrusor donde fue comprimido de nuevo y calentado. El agua fue eliminada por expulsión del grumo a través de la placa de molde del extrusor. La temperatura de salida del producto fue aproximadamente de 300°F y el contenido de humedad fue aproximadamente 0.5 a 1% en peso. El grumo caliente, seco fue enfriado rápidamente (aproximadamente en 20 segundos) hasta aproximadamente 100°C mediante un transportador de vibración con aire forzado. El grumo seco resultante tenía aproximadamente 66% en peso de sólidos de goma y aproximadamente 33% en peso de negro de carbón.

Ejemplo B (Comparativo)

Se preparó un lote maestro de control por trituración en seco. El control empleó la misma formulación que en el Ejemplo A (véase Tabla 2 más arriba), excepto que la goma natural fue SMR 10 en vez de látex. Se preparó por pretrituración de la goma en un mezclador OOC Banbury (aproximadamente 3 kg) a 50 rpm utilizando negro de carbón de 10 phr. La pretrituración se llevó a cabo durante aproximadamente 3 minutos hasta un total de 800 MJ/m³.

Comparaciones del Ejemplo A y el Ejemplo B (Comparativo)

El lote maestro del Ejemplo A y el lote maestro de control del Ejemplo B fueron compuestos en una operación de mezcla de dos etapas en un mezclador OOC Banbury (aproximadamente 3 kg). La Tabla 3 más abajo muestra la programación de mezcla para la primera etapa. Puede verse que el Ejemplo A el lote maestro siguió una programación de mezcla modificada.

Tabla 3 Etapa 1 Programación de Mezcla

Tiempo (minutos)	Ejemplo A	Ejemplo B Control de Mezcla en Seco
0.0	Todos los ingredientes	Goma pretriturada
0.5		Negro de carbón y aceite
1.0	Barrido	
1.5		Ingredientes restantes
2.0		
2.5		Barrido
3.0		

(continuación)

Tiempo (minutos)	Ejemplo A	Ejemplo B Control de Mezcla en Seco
X	Descarga a aproximadamente 700 MJ/m ³	Descarga a aproximadamente 1,000 MJ/m ³

En la segunda etapa, los agentes de curado listados en la Tabla 4 más abajo fueron agregados con un ciclo de mezclado adicional de 500 MJ/m³.

5 Tabla 4 Adición de Agentes de Curado en Etapa Final

Ingrediente	Partes en Peso
Etapa 1 compuesto	165.5
Goodyear Winstay 100 (antioxidante)	1.0
TBBS (acelerador de azufre)	1.8
Azufre	1.0
Total	169.3

10 Así, la energía de mezclado Banbury para la composición del lote maestro del Ejemplo A fue aproximadamente el 53% de la energía de mezclado Banbury requerida para la pretrituración y composición del material de control del Ejemplo B. A pesar del consumo de energía reducido, se encontró que el material del Ejemplo A tiene muy buena macrodispersión, y el peso molecular (promedio de peso) de su porción de sol MW_{sol} fue sustancialmente mayor que el del control. Estos datos se resumen en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5 Datos de Composición y Curado

Muestra	Energía de Mezcla (MJ/m ³)				ML (1+4, 100C)		MW Promedio de peso
	Pretrituración	Etapas 1	Final	Total	Etapas 1	Final	
Ejemplo A	0	694	300	1,194	102	72	444,900
Ejemplo B	800	965	500	2,263	92	67	327,000

15 Los resultados adicionales de prueba del Ejemplo A no curado (no envejecido) y el material de control se muestran en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6 Datos de Prueba Adicionales

Muestra	Dureza	Modulus 100% (MPa)	Modulus 300% (Mpa)	Ténsil (MPa)		
Ejemplo A	71	2.82	16.1	28.7		
Ejemplo B	72	3.12	16.2	28.5		
Muestra	Elongación en Ruptura (%)	Resiliencia (%)	Configuración con calor (°C)	Max Tan Delta		
				60°C	30°C	0°C
Ejemplo A	526	56.5	70.5	0.203	0.240	0.290
Ejemplo B	511	57.6	76.5	0.206	0.236	0.286

Ejemplo C (Lote maestro producido para uso con la presente invención)

- 5 Se produjo un lote maestro elastomérico para uso con la presente invención. Específicamente, se produjo un lote elastomérico que comprende látex de campo de goma natural estándar de Malasia con un agente de relleno 55 phr consistente de negro de carbón de grado comercial Regal® 660 obtenible de Cabot Corporation. La formulación de la composición (excluyendo aditivos de látex ordinarios menores) se presenta en la Tabla 7 más abajo.

Tabla 7 Formulación de Lote Maestro

Ingrediente	Partes en peso
Goma	100
Negro de Carbón	55
Santoflex 134 (antioxidante)	0.4
TNPP (antioxidante)	0.3
Total	155.7

- 10 El aparato de producción de lote maestro elastomérico era sustancialmente idéntico al aparato descrito anteriormente con referencia a las Figuras 1, 3 y 7 de los dibujos. La punta de la boquilla para pasta (véase referencia No. 167 en la Figura 7) fue 0.025 pulgadas de diámetro y con un cubrimiento (véase referencia No. 168 en la Figura 7) con una longitud axial de 0.2 pulgadas. La zona de coagulación (Véase número 53 en la Figura 3) incluía una primera porción de 0.188 pulgadas de diámetro y aproximadamente 0.985 pulgadas de longitud axial
- 15 (estando parcialmente dentro de la cabeza de mezcla y parcialmente dentro del extensor sellado a la misma); una segunda porción de 0.266 pulgadas de diámetro y 1.6 pulgadas de longitud axial; una tercera porción de 0.376 pulgadas de diámetro y 2.256 de longitud axial; y una cuarta porción de 0.532 pulgadas de diámetro y 3.190 pulgadas de longitud axial. Además, hay interconexiones suaves axialmente cortas entre las porciones antes mencionadas. La preparación del lote maestro se describe en más detalle inmediatamente a continuación.
- 20 1. Preparación de la pasta de negro de carbón. Se mezclaron bolsas de negro de carbón con agua desionizada en un tanque para pasta de negro de carbón equipado con un agitador. El agitador rompe las pellas en fragmentos y se forma una pasta cruda con 14.9% en peso de negro de carbón. La pasta cruda se recircula utilizando un triturador de tubería. Durante la operación, esta pasta se bombea continuamente mediante una bomba de diafragma de aire a
- 25 hacia un molino coloidal para una dispersión inicial. La pasta se alimenta entonces mediante una bomba de cavidad de avance hacia un homogenizador, específicamente, un microfluidizador Modelo M210 de Microfluidics International Corporation para presurización y desgarrar, para producir una pasta finamente triturada. La rata de flujo de la pasta

5 desde el microfluidizador hacia la zona de mezcla fue definida por la velocidad del microfluidizador, actuando el microfluidizador como una bomba de desplazamiento positivo de alta presión. La rata de flujo de la pasta fue monitoreada con un medidor de flujo de masa Micromotion®. La pasta de negro de carbón fue alimentada al microfluidizador a una presión de aproximadamente 130 psig y la presión de salida fue definida a 3000 psig a un acumulador predefinido a 450 psig de presión de salida, de tal forma que la pasta fue introducida como un chorro en la zona de mezcla a una rata de flujo de aproximadamente 3.9 libras/minuto y a una velocidad de aproximadamente 300 pies/segundo.

10 2. Suministro de látex. El látex fue cargado a un tanque, específicamente un tambor de alimentación de 55 galones. La emulsión antioxidante fue agregada al látex antes de la carga. Los antioxidantes fueron agregados consistiendo de 0.3 phr de tris nonil fenil fosfito (TNPP) y 0.4 phr de Santoplex® 134 (mezcla de alquil-aril p-fenilendiamina). Cada uno de los antioxidantes fue preparado en forma de una emulsión al 40% utilizando 4 partes de oleato de potasio por 100 partes de antioxidante junto con hidróxido de potasio para ajustar la emulsión a un pH de aproximadamente 10. Se utilizó una bomba peristáltica para mover el látex desde el tanque de alimentación hacia la zona de mezcla del reactor de coagulación. La rata de flujo de látex fue de 3.2 a 3.3 libras por minuto y aproximadamente 3.9 pies por segundo, y fue medida con un medidor de flujo de masa Endress + Hauser (Greenwood, Indiana, Estados Unidos). La carga de negro de carbón deseada de 55 phr fue obtenida manteniendo una proporción apropiada de la velocidad de alimentación de látex a la velocidad de alimentación de la pasta de negro de carbón.

20 3. Mezcla de negro de carbón y látex. La pasta de negro de carbón y el látex fueron mezclados arrastrando el látex hacia la pasta de negro de carbón. Durante el arrastre, el negro de carbón se mezcló íntimamente con el látex y la mezcla se coaguló. Del reactor salieron “gusanos” de coágulo suaves, húmedos esponjosos.

4. Desaguado. El grumo húmedo descargado del reactor de coagulación tenía aproximadamente 78% de agua. El grumo húmedo fue desaguado hasta aproximadamente 12 a 13% de humedad con un extrusor de desaguado (The French Oil Mill Machinery Company; 3½ En diámetro). En el extrusor, el grumo húmedo fue comprimido y se exprimió el agua desde el grumo y se pasó a través de un barril con ranura del extrusor.

25 5. Secado y enfriamiento. El grumo desaguado se arrojó en un segundo extrusor donde fue comprimido de nuevo y calentado. El agua fue eliminada por expulsión del grumo a través de la placa de molde del extrusor. La temperatura de salida del producto fue aproximadamente 280°F hasta 370°F y el contenido de humedad fue de aproximadamente 0.3 a 0.4 en peso. El grumo caliente, seco fue enfriado rápidamente (aproximadamente 20 segundos) hasta aproximadamente 100°F mediante un transportador con vibración de aire forzado.

30 **Ejemplos D y E (Comparativos)**

35 Se prepararon dos lotes maestros de control por mezcla en seco mediante trituración en seco. Los controles emplearon la misma formulación que en el Ejemplo C (véase Tabla 7 más arriba), excepto que en el Ejemplo D la goma fue RSS1 NR en lugar de látex. En el Ejemplo E la goma era SMR 10 NR. Cada uno fue preparado por pretrituración de la goma en un mezclador BR Banbury. La goma del Ejemplo D fue triturada a 118 rpm durante 10 minutos. La goma del Ejemplo E fue triturada a 77 rpm durante 4 minutos.

Comparación de los Ejemplos C, D y E (Comparativo)

El lote maestro del Ejemplo C y dos lotes maestros de control de los Ejemplos D y E fueron compuestos en un mezclador BR Banbury. La Tabla 8 más abajo muestra las programaciones de composición.

Tabla 8 Programaciones de Composición

Lote maestro	Pretrituración	Etapa I Mezcla	Etapa II (Final) Mezcla
Ejemplo C	No	No	BR Banbury 77 rpm, 4.5 minutos.
Ejemplo D	Mezclador BR Banbury 118 rpm, 10 minutos.	Mezclador BR Banbury 77 rpm, 3 minutos.	BR Banbury 77 rpm, 4.5 minutos.
Ejemplo E	Mezclador BR Banbury 77 rpm, 4 minutos.	Mezclador BR Banbury 77 rpm, 8 minutos.	BR Banbury 77 rpm, 4.5 minutos.

40

La formulación de composición se da en la Tabla 9 a continuación

Tabla 9 Etapa II Adición de Agentes de Curado

Ingrediente	Partes en peso
Lote maestro Ejemplo 4 o	
Ejemplo 5 o 6 Etapa 1 Mezcla en seco	155
Azo 66 (óxido de zinc)	4.0
Histrene 5016 (ácido esteárico)	2.0
Santoflex 13 (antioxidante)	2.0
Mejorado a prueba de sol (cera)	2.0
Wingstay 100 (antioxidante)	1.0
Santocure NS (acelerador de azufre)	1.8
Azufre	1.0
Total:	168.8

- 5 Todos los tres compuestos exhibieron un curado bien llevado con mínima reversión. A pesar del consumo de energía reducido, el material del Ejemplo C mostró tener una macrodispersión significativamente menor que los controles de mezcla en seco, y el peso molecular (promedio de peso) de su porción sol MW_{sol} fue sustancialmente más alto que el de los controles. Estos datos se resumen en la Tabla 10 más abajo.

Tabla 10 Lote Maestro y Propiedades de Composición

	Ejemplo C	Ejemplo D	Ejemplo E
Propiedades de lote maestro			
Viscosidad Mooney ML(1+4)@100C	125	124	126
Goma enlazada (%)	50	32	44
MW sol ($\times 10^{-4}$)	0.678	.466	.463
Porcentaje de área no dispersa (D%)	12	1.48	2.82
Propiedades de Composición			
Dureza	62	65	62
Modulus 100% (psi)	239	315	270
Modulus 300% (psi)	1087	1262	1216
Resistencia Ténsil (psi)	4462	4099	4344

(continuación)

	Ejemplo C	Ejemplo D	Ejemplo E
Propiedades de Composición			
Elongación , %	673	5S91	600
Máximo Tan Delta @ 60 C (Barrido de Estiramiento)	0.189	.237	.184
Velocidad de Crecimiento de fracturas (cm/por millón de ciclos)	0.8	5.0	5.8

Ejemplos y comparaciones adicionales

5 Las composiciones elastoméricas altamente preferidas fueron producidas de acuerdo con el método y aparato descritos anteriormente. En particular, se formaron las composiciones de lote maestro de látex de goma natural y agente de relleno de negro de carbón, que tienen niveles de macrodispersión significativamente mejores y/o peso molecular de goma natural que las composiciones conocidas encontradas hasta ahora de los mismos o similares materiales de partida. La Figura muestra el área superficial y la estructura de diversos agentes de relleno de negro de carbón utilizados en las presentes composiciones de lote maestro, específicamente, el área superficial CTAB expresada como metros cuadrados por gramo de negro de carbón según ASTM D3765-85 y el valor de absorción de ftalato de dibutilo (DBPA) expresado como centímetros cúbicos de DBP por cien gramos de negro de carbón según norma ASTM D2414. La Figura 8 se encuentra dividida en tres regiones diferentes de negros de carbón. La región I contiene negros de carbón que tienen estructura más baja y área superficial más alta, siendo estos los más difíciles de dispersar en goma natural y otros elastómeros utilizando técnicas de mezcla en seco tradicionales. Por lo tanto, 10 los negros de carbón de la Región I no se utilizan comercialmente tan ampliamente como otros negros de carbón. Las composiciones elastoméricas de lote maestro y curadas hechas con negros de carbón de la Región I utilizando técnicas de mezcla en seco tradicionales tienen macrodispersión más pobre y típicamente un MW_{sol} más bajo. Los negros de carbón de la Región II tienen una estructura más alta que los de la Región I. Típicamente, alcanzan razonablemente una buena dispersión en goma natural para productos de neumáticos de vehículos y similares si se someten a una mezcla en seco extendida tal que el MW_{sol} de la goma natural se degrade significativamente. Los 20 negros de carbón de la Región III de la Figura 8 tienen un área superficial inferior con respecto a su estructura. De acuerdo con lo anterior se han utilizado con una dispersión aceptable en goma natural a través de mezcla en seco, pero de nuevo, con una degradación indeseable de MW_{sol} . La dispersión de negros de carbón de todas las tres regiones de la Figura 8, específicamente, la macrodispersión, se mejora significativamente en las composiciones elastoméricas divulgadas aquí, y puede alcanzarse con MW_{sol} significativamente más alto de la goma natural de acuerdo con realizaciones preferidas. 25

Muestras de Control 1 - 443

Las muestras de control del lote maestro fueron preparadas por mezcla en seco de acuerdo con los procedimientos siguientes, para propósitos de comparación con las composiciones elastoméricas de la presente invención.

30 1. Trituración de goma natural

Con el fin de producir lotes maestros secos con un amplio rango de peso molecular, se pretritaron balas de goma natural comercial (RSS1, SMR CV, y SMR 10) en un mezclador BR Banbury utilizando las condiciones siguientes (factor de llenado: 0.75):

Tabla 11 Condiciones de Trituración de Goma Natural

Código de Muestra	Trituración	Velocidad de Rotor (rpm)	Agua de Enfriamiento	Tiempo de Trituración (minutos)
M1	No			
M2	Si	77	Activada	4

35

(continuación)

Código de Muestra	Trituración	Velocidad de Rotor (rpm)	Agua de Enfriamiento	Tiempo de Trituración (minutos)
M3	Si	118	Activada	6
M4	Si	118	Activada	10

2. Mezcla de negro de carbón con goma natural pretriturada

5 Con el fin de preparar lotes maestros en seco de goma natural con diferentes niveles de calidad de macrodispersión, se utilizaron los siguientes procedimientos de mezcla en un mezclador BR Banbury. El factor de llenado fue 0.70. Los ingredientes del lote maestro y los procedimientos de mezcla se describen como sigue en la Tabla 12.

Tabla 12 Formulación de Lote Maestro Seco con Goma Natural

Ingrediente	phr (Partes por cien partes de goma en peso)
Goma Natural	100
Negro de Carbón	Véase Tablas más Abajo
Aceite	Véase Tablas más Abajo
Santofex (antioxidante)	0.4
TNPP (antioxidante)	0.3
Procedimientos de mezcla:	
0 minutos:	Se agrega goma natural pretriturada (77 rpm 45 C)
1 minuto:	Se agrega negro de carbón, aceite y antioxidantes

10 Se produjeron diferentes niveles de macrodispersión mezclando muestras de goma natural pretriturada M1 a M4 durante diferentes tiempos de mezcla, tal como se muestra en la Tabla 13, a continuación. Por ejemplo, el código de muestra M2D1 en la Tabla 13 indica una muestra de control de goma natural M2 pretriturada (véase Tabla 11, más arriba) mezclado durante 10 minutos de acuerdo con la formulación de la Tabla 12.

Tabla 13 Tiempos de Mezcla

Código de Muestra de Lote Maestro Seco NR	NR Pretriturado	Tiempo de Mezcla
M1D4	M1	4
M1D3	M1	6
M1D2	M1	8
M1D1	M1	10

(continuación)

Código de Muestra de Lote Maestro Seco NR	NR Pretriturado	Tiempo de Mezcla
M2D4	M2	4
M2D3	M2	6
M2D2	M2	8
M2D1	M2	10
M3D4	M3	4
M3D3	M3	6
M3D2	M3	8
M3D1	M3	10
M4D4	M4	4
M4D3	M4	6
M4D2	M4	8
M4D1	M4	10

3. Mezcla Final de Muestras de Control de Lote Maestro de Goma Natural

5 Para evaluar el rendimiento de la composición, se agregaron ingredientes adicionales a las muestras de control del lote maestro de goma natural triturada en seco de la Tabla 13 de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 14.

Tabla 14 Ingredientes Adicionales para Mezcla Final

Ingrediente	Cantidad (phr)
Azo 66 (óxido de zinc)	4.0
Histere 5016 (ácido esteárico)	2.0
Santoflex 13 (antioxidante)	2.0
Mejorado a prueba de sol (cera)	2.0
Wingstay 100 (antioxidante)	1.0
Santocure NS (acelerador de azufre)	1.8
Azúfre	1.0

10 Los compuestos fueron curados de acuerdo con técnicas de curado estándar a 150°C hasta un curado al menos sustancialmente completo, típicamente entre 10 y 30 minutos. En este aspecto, se utilizaron los mismos o sustancialmente los mismos procedimientos de mezcla final, incluyendo la formulación dada más arriba en la Tabla

14, para todas las muestras de control, así como todas las muestras de composiciones elastoméricas de la invención preparadas de la manera descrita más abajo (véase "Ejemplos de Realizaciones Preferidas) los cuales fueron curados y probados en cuanto a las propiedades de composición y características de comportamiento.

5 Las siguientes tablas 15 - 23 presentan el peso molecular de sol MW_{sol} y la macrodispersión D (%) de las muestras de control 1 a 443. Las muestras están agrupadas en las tablas de acuerdo con la selección de negro de carbón. Dentro de una tabla dada, las muestras están agrupadas por selección de goma natural y por la carga de negro de carbón y la carga de aceite. Los encabezamientos de las tablas muestran esta información de acuerdo con la nomenclatura estándar. Así, por ejemplo, el encabezamiento para la Tabla 15 "N330/55phr/0" indica un negro de carbón de 55 phr N330 sin aceite. Los subencabezamientos de la Tabla muestran la selección de goma natural.

10 Específicamente, las muestras de control 1 a 450 están hechas según se ve a partir de goma natural grado estándar RSS1, SMRCV y SMR10. La descripción técnica de estas gomas naturales está disponible ampliamente, tal como en Rubber World Magazine's Blue Book publicada por Lippincott and Peto, Inc. (Akron, Ohio, USA). El peso molecular MW_{sol} de la goma natural antes de cualquier pretrituración (M1) y después de diversos niveles de pretrituración (M2-M4) también se muestran más abajo en las Tablas 15 - 23.

15 Tabla 15

Código	N330/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	Muestra No.	MW_{sol} (K)	D(%)	Nuestra No.	MW_{sol} (K)	D(%)
M1		1300			971	
M2		932			725	
M3		684			598	
M4		485			482	
M1D1	1	485	4.24	17	428	4.35
M1D2	2	571	3.70	18	467	3.89
M1D3	3	706	4.79	19	488	4.86
M1D4	4	770	4.52	20	535	4.78
M2D1	5	445	3.66	21	350	2.44
M2D2	6	480	268	22	398	371
M2D3	7	512	3.68	23	433	4.30
M2D4	8	581	3.93	24	498	5.81
M3D1	9	373	1.33	25	342	3.79
M3D2	10	402	250	26	358	4.35
M3D3	11	407	2.98	27	371	5.55
M3D4	12	452	3.35	28	408	5.01
M4D1	13	311	3.63	29	311	3.68

(continuación)

Código	N330/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)
M4D2	14	337	3.40	30	325	5.31
M4D3	15	362	5.03	31	344	5.91
M4D4	16	382	5.23	32	369	5.67

Tabla 16

Tabla 17

Black Pearl 800/55phr/0						N351/33phr/20phr							
Código	RSS1			SMRCV			Código	RSS1					
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D (%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D (%)		Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D (%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D (%)
M1		1041			889		M1		1300				
M2		786			662		M2		803				
M3		663			491		M3		601				
M4		527			420								
M1D1	113	507	12.20	129	418	5.15	M1D1	401	854	2.08			
M1D2	114	551	15.10	130	482	4.94	M1D2	402	969	3.41			
M1D3	115	700	10.20	131	515	6.93	M1D3	403	1040	3.68			
M1D4	116	786	5.72	132	583	8.74	M1D4	404	1130	4.91			
M2D1	117	420	5.65	133	403	2.60							
M2D2	118	441	6.50	134	438	2.74	M2D1	405	648	1.15			
M2D3	119	549	7.70	135	434	2.83	M2D2	406	668	2.16			
M2D4	120	606	5.88	136	530	3.88	M2D3	407	675	2.98			
M3D1	121	387	3.26	137	366	2.38	M2D4	408	721	4.70			
M3D2	122	409	2.98	138	378	2.83							
M3D3	123	456	3.61	139	399	3.04	M3D1	409	532	1.10			
M3D4	124	483	4.61	140	431	2.39	M3D2	410	537	2.17			
M4D1	125	339	2.13	141	311	2.22	M3D3	411	535	2.45			
M4D2	126	367	2.23	142	332	2.27	M3D4	412	558	4.06			
M4D3	127	360	2.60	143	344	2.27							
M4D4	128	403	1.96	144	390	2.73							

5

Tabla 18A

Código	Regal 250/55phr/C					
	RSS1			SMRCV		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)
M1		1332			1023	
M2		896			748	
M3		603			581	

ES 2 383 959 T3

(continuación)

Código	Regal 250/55phr/C					
	RSS1			SMRCV		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D (%)
M4		408			504	
M1D1	33	585	6.95	49	609	1.93
M1D2	34	669	8.03	50	634	3.29
M1D3	35	759	10.5	51	681	2.21
M1D4	36	896	14.1	52	702	4.09
M2D1	37	580	2.71	53	539	2.14
M2C2	38	602	2.61	54	569	2.72
M2D3	39	631	3.61	55	587	4.75
M2D4	40	667	5.43	56	595	6.25
M3D1	41	457	1.53	57	466	288
M3D2	42	478	2.09	58	449	3.19
M3D3	43	493	2.32	59	464	4.53
M3D4	44	495	3.4	60	500	5.89
M4D1	45	372	1.53	61	423	289
M4D2	46	382	209	62	433	3.42
M4D3	47	381	232	63	437	4.39
M4D4	48	403	3.54	64	447	4.73

Tabla 18B

Código	Regal 250/65/0			Regal 250/75/0			Regal250/65/10		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D (%)
M1		1138			1138			1138	
M2		901			901			901	
M3		660			660			660	
M4		483			483			483	
M1D1	65	570	1.50	81	539	2.87	97	661	1.89
M1D2	66	622	3.25	82	624	4.50	98	702	2.69
M1D3	67	707	7.50	83	685	4.17	99	741	3.14
M1D4	68	788	4.77	84	763	14.35	100	822	5.24
M2D1	69	534	1.62	85	484	4.32	101	593	0.91
M2D2	70	548	4.19	86	512	2.96	102	572	3.48
M2D3	71	585	4.31	87	557	4.71	103	642	4.23
M2D4	72	621	6.21	88	605	4.85	104	664	5.35
M3D1	73	459	3.64	89	429	2.27	105	507	2.65
M3D2	74	469	5.79	90	446	2.68	106	544	2.96
M3D3	75	511	5.30	91	466	3.46	107	535	3.69
M3D4	76	541	9.13	92	491	6.22	108	524	3.27
M4D1	77	380	2.34	93	368	2.11	109	416	1.85
M4D2	78	392	2.86	94	372	3.13	110	413	3.18
M4D3	79	399	4.59	95	375	2.92	111	418	6.96
M4D4	80	395	4.57	96	388	2.92	112	441	6.46

Tabla 19

Código	N326/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	Muestra No.	Mw _{med} (K)	D (%)	Muestra No.	Mw _{med} (K)	D (%)
M1		1200			1060	
M2		1030			934	
M3		724			777	
M4		635			644	
M1D1	145	550	3.49	161	644	1.15
M1D2	146	636	3.54	162	661	1.32
M1D3	147	650	5.89	163	697	1.35
M1D4	148	724	4.79	164	732	2.01
M2D1	149	517	3.16	165	590	1.50
M2D2	150	572	2.41	166	621	1.56
M2D3	151	613	3.11	167	641	2.22
M2D4	152	696	4.37	168	676	2.31
M3D1	153	489	2.78	169	551	1.22
M3D2	154	521	1.93	170	550	1.62
M3D3	155	504	3.14	171	563	2.06
M3D4	156	538	2.81	172	578	2.68
M4D1	157	415	1.74	173	487	1.96
M4D2	158	447	2.17	174	495	2.22
M4D3	159	466	3.13	175	505	2.99
M4D4	160	469	2.93	176	526	3.37

Tabla 21(A)

Código	S6740/55phr/0		
	RSS1		
	Muestra No.	Mw _{med} (K)	D (%)
M1		1080	
M2		837	
M3		724	
M4		532	
M1D1	412	515	1.24
M1D2	413	556	1.32
M1D3	414	633	1.41
M1D4	415	732	1.43
M2D1	416	433	0.86
M2D2	417	451	0.90
M2D3	418	495	1.53
M2D4	419	542	2.16
M3D1	420	405	0.25
M3D2	421	418	0.50
M3D3	422	447	0.75
M3D4	423	469	0.73
M4D1	424	371	0.21
M4D2	425	387	0.42
M4D3	426	382	0.30
M4D4	427	396	0.56

Tabla 20

Código	N110/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	Muestra No.	Mw _{med} (K)	D (%)	Muestra No.	Mw _{med} (K)	D (%)
M1		937			730	
M2		764			653	
M3		569			541	
M4		449			463	
M1D1	369	360	1.24	385	334	1.28
M1D2	370	426	2.50	386	339	1.60
M1D3	371	490	2.69	387	372	1.42
M1D4	372	618	4.88	388	413	2.80
M2D1	373	340	0.69	389	309	0.72
M2D2	374	356	0.85	390	314	1.17
M2D3	375	395	0.90	391	342	1.27
M2D4	376	433	1.17	392	380	2.94
M3D1	377	295	0.81	393	271	0.94
M3D2	378	313	1.27	394	292	0.93
M3D3	379	333	1.20	395	314	1.43
M3D4	380	353	1.35	396	351	1.77
M4D1	381	255	1.12	397	260	0.74
M4D2	382	269	1.14	398	267	0.93
M4D3	383	287	1.30	399	284	1.49
M4D4	384	316	1.67	400	297	1.83

Tabla 21 (B)

Código	S6740/55phr/0		
	SMRCV		
	Muestra No.	Mw _{med} (K)	D (%)
M1		876	
M2		754	
M3		574	
M4		444	
M1D1	428	433	0.25
M1D2	429	441	0.36
M1D3	430	467	0.34
M1D4	431	540	0.84
M2D1	432	399	0.35
M2D2	433	399	0.41
M2D3	434	422	0.62
M2D4	435	469	0.44
M3D1	436	340	0.44
M3D2	437	363	0.81
M3D3	438	377	0.89
M3D4	439	403	0.86
M4D1	440	363	0.65
M4D2	441	328	1.05
M4D3	442	342	1.52
M4D4	443	360	1.99

ES 2 383 959 T3

Tabla 22 (A)

Código	Regal 660/55phr/0								
	RSS1			SMRCV			SMR10		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D (%)
M1		1110			836			746	
M2		844			709			632	
M3		609			584			492	
M4		522			513			416	
M1D1	177	674	8.35	193	564	1.87	209	501	9.54
M1D2	178	792	7.89	194	611	2.50	210	572	6.68
M1D3	179	891	8.53	195	708	3.08	211	681	7.37
M1D4	180	676	7.46	196	671	231	212	594	7.18
M2D1	181	598	8.56	197	520	528	213	463	2.82
M2D2	182	602	3.89	198	558	4.85	214	483	4.57
M2D3	183	697	6.40	199	603	288	215	565	3.92
M2D4	184	659	5.71	200	541	4.25	216	550	5.68
M3D1	185	473	2.03	201	486	279	217	395	213
M3D2	186	506	1.66	202	482	278	218	393	1.98
M3D3	187	562	1.94	203	504	3.54	219	443	2.49
M3D4	188	559	4.33	204	526	241	220	449	1.90
M4D1	189	401	218	205	415	3.16	221	335	1.49
M4D2	190	426	1.72	206	418	2.92	222	345	1.71
M4D3	191	466	1.48	207	446	2.80	223	363	1.78
M4D4	192	449	3.57	208	465	3.13	224	374	2.35

ES 2 383 959 T3

Tabla 22B

Código	Regal 660/45/0			Regal 660/65/0			Regal 660/65/10		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D (%)
M1		1245			1245			1245	
M2		876			876			876	
M3		625			625			625	
M4		482			482			482	
M1D1	225	646	3.45	241	563	14.55	257	639	1.63
M1D2	226	697	3.04	242	638	14.09	258	699	3.55
M1D3	227	762	7.70	243	691	13.64	259	814	5.44
M1D4	228	830	6.75	244	790	11.26	260	764	11.25
M2D1	229	574	4.79	245	469	5.88	261	572	2.77
M2D2	230	589	3.02	246	507	7.31	262	580	4.39
M2D3	231	636	6.41	247	558	9.72	263	610	5.51
M2D4	232	675	6.55	248	543	10.59	264	638	7.29
M3D1	233	474	2.66	249	420	5.48	265	474	4.10
M3D2	234	481	5.17	250	426	6.97	266	485	5.72
M3D3	235	510	7.78	251	468	8.81	267	502	6.24
M3D4	236	518	7.89	252	47.1	9.55	268	495	7.13
M4D1	237	388	3.20	253	335	5.19	269	390	5.02
M4D2	238	392	5.65	254	344	6.06	270	365	5.88
M4D3	239	397	5.14	255	344	5.59	271	410	7.45
M4D4	240	403	7.54	256	361	8.54	272	388	7.59

ES 2 383 959 T3

Tabla 23 (A)

Código	N234/55/phr/0								
	RSS1			SMRCV			SMR10		
	Muestra No.(K)	Mw _{sol}	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No. (K)	Mw _{sol}	D (%)
M1		1060			845			743	
M2		811			712			621	
M3		595			577			445	
M4		466			477			388	
M1D1	273	350	1.88	289	312	0.61	305	325	0.78
M1D2	274	476	3.40	290	317	0.64	306	363	1.66
M1D3	275	459	270	291	361	1.03	307	400	1.89
M1D4	276	665	270	292	419	1.56	308	459	1.73
M2D1	277	323	0.40	293	304	0.76	309	294	0.54
M2D2	278	371	0.73	294	306	0.72	310	321	1.24
M2D3	279	398	0.74	295	318	0.74	311	354	1.28
M2D4	280	464	1.42	296	357	1.30	312	363	1.39
M3D1	281	278	0.47	297	260	0.53	313	280	0.68
M3D2	282	304	0.83	298	272	0.65	314	268	0.48
M3D3	283	323	0.82	299	295	0.58	315	289	1.38
M3D4	284	360	1.06	300	302	1.14	315	303	0.78
M4D1	285	251	0.61	301	244	0.53	317	236	1.00
M4D2	286	266	0.51	302	253	0.81	318	239	0.77
M4D3	287	273	0.64	303	266	0.62	319	257	0.72
M4D4	288	282	0.53	304	296	0.80	320	268	1.30

Tabla 23 (B)

Código	N234/45/0			N234/65/0			N234/65/10		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	Ejemplo No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Ejemplo No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Ejemplo No.	Mw _{sol} (K)	D (%)
M1		1185			1185			1185	
M2		828			828			828	
M3		623			623			623	
M4		462			462			462	
M1D1	321	507	7.33	337	336	3.44	353	395	5.51
M1D2	322	598	8.15	338	458	5.09	354	478	7.68
M1D3	323	731	8.97	339	479	8.17	355	555	9.46
M1D4	324	772	12.02	340	706	9.90	356	637	8.39
M2D1	325	486	3.48	341	255	3.22	357	295	0.58
M2D2	326	479	5.44	342	288	3.34	358	352	1.23
M2D3	327	527	5.51	343	295	4.65	359	394	1.35
M2D4	328	566	7.70	344	393	5.45	360	449	237
M3D1	329	419	0.88	345	237	1.50	361	292	0.86
M3D2	330	423	124	346	252	1.78	362	286	1.14
M3D3	331	431	2.55	347	270	288	363	313	2.19
M3D4	332	458	4.03	348	304	3.92	364	340	2.51
M4D1	333	341	0.62	349	226	1.18	365	265	0.83
M4D2	334	338	1.13	350	214	1.81	365	273	0.99
M403	335	319	1.37	351	233	2.97	367	291	1.39
M4D4	336	354	2.06	352	258	3.83	368	307	2.41

Ejemplos de realizaciones preferidas

5 Se prepararon muestras adicionales de composiciones elastoméricas de acuerdo con la presente divulgación provista aquí. Específicamente, se produjo una serie de composiciones elastoméricas de goma natural No. 1 - 32 de acuerdo con la presente divulgación utilizando aparatos y procedimientos en general de acuerdo con los del Ejemplo A más arriba. Las composiciones de elastómero comprenden látex de campo de goma natural de Malasia con las propiedades mostradas en la Tabla 24 más adelante. Las composiciones elastoméricas están compuestas adicionalmente de negro de carbón con propiedades morfológicas (estructura y área superficial) de regiones I, II o III

10 en la Figura 8. Específicamente, se usaron los siguientes negros de carbón: Regal® 660, N234, N326, N110, Regal® 250, N330, Black Pearl® 800, Sterling® 6740 y N351. Las cargas de negro de carbón variaron de 30 a 75

phr y las cargas de aceite extensor estuvieron en una cantidad de 0 a 20 phr. Los detalles de producción para las muestras de composición elastomérica Nos. 1 - 32 se muestran más abajo en la Tabla 25.

5 Como anotó anteriormente, el aparato y procedimientos utilizados para preparar las composiciones elastoméricas Nos. 1 - 32 estuvieron en general de acuerdo con los del Ejemplo A, incluyendo los aditivos para la formulación del lote maestro mostradas en la Tabla 2. Más abajo se presenta una descripción más detallada del aparato y procedimientos utilizados para las composiciones elastoméricas Nos. 1 - 32.

1. Aparato

10 Se prepararon las muestras divulgadas Nos. 1 - 32 utilizando un aparato de producción de lote maestro sustancialmente de acuerdo con el aparato divulgado descrito anteriormente con referencia a las Figuras 1, 4 y 7. El diámetro de la punta de la boquilla para pasta (véase ítem 167 en la Figura 7) y la longitud de la cobertura (véase ítem 168 en la figura 7) se dan en la Tabla 25 para cada una de las muestras No. 1 - 32. La zona de coagulación del aparato tiene cuatro zonas de diámetro progresivamente mayor desde la zona de mezcla hasta el extremo de descarga. El diámetro y la longitud axial de cada una de las cuatro zonas (estando la primera zona parcialmente dentro de la cabeza de mezcla y parcialmente dentro del extensor sellado de la misma) se definen en la Tabla 25.
15 Había interconexiones axialmente cortas regulares entre las zonas.

2. Preparación de la pasta de negro de carbón

20 Se mezclaron bolsas de negro de carbón con agua desionizada en un tanque para pasta de negro de carbón equipado con un agitador. El agitador rompe las pellas en fragmentos para formar una pasta de negro de carbón cruda. La concentración de negro de carbón (como porcentaje en peso) en la pasta de negro de carbón para cada una de la muestra se da en la Tabla 25. Durante la operación, esta pasta se bombeó de forma continua mediante una bomba de diafragma de aire a un triturador para dispersión inicial. Luego la pasta fue alimentada a través de una bomba de diafragma de aire a un molino coloidal el cual luego alimentó una bomba de cavidad progresiva hacia un homogenizador, específicamente, Microfluidizer Modelo M210 de Microfluidics International Corporation. El microfluidizador produjo una pasta finamente triturada. La velocidad de flujo de la pasta desde el microfluidizador a la zona de mezcla fue definida por la presión del microfluidizador, actuando el microfluidizador como una bomba de desplazamiento positivo de alta presión. La velocidad de flujo de la pasta fue monitoreada con un medidor de flujo de masa Micromotion®. La presión a la cual la pasta de negro de carbón fue alimentada al homogenizador y la presión de salida del homogenizador (todas las presiones están en psig) se definen para cada muestra en la Tabla 25.
25 Desde el homogenizador la pasta de negro de carbón fue alimentada a un acumulador para reducir cualquier fluctuación en la presión de la pasta y en la punta de boquilla para pasta en la zona de mezcla. La presión en la punta de la boquilla para pasta y la velocidad de flujo a la cual la pasta fue alimentada a la zona de mezcla para cada muestra se dan en la Tabla 25.
30

3. Suministro de látex

35 El látex fue cargado a un tambor de alimentación de 55 galones. Se agregó entonces emulsión antioxidante al látex y se mezcló antes de la carga. Los antioxidantes fueron agregados consistiendo de tris nonil fenil fosfito (TNPP) y Santoflex® 134 (mezcla de alquil aril p-fenil diamina) en las cantidades mostradas en la Tabla 25. Cada uno de los antioxidantes fue preparado como una emulsión al 40% en peso usando 4 partes de oleato de potasio por 100 partes de antioxidante junto con hidróxido de potasio para ajustar la emulsión a un pH de aproximadamente 10. Se agregó aceite extensor y según el caso, en la cantidad mostrada en la Tabla 25. Se utilizó una bomba peristáltica para mover el látex desde el tambor de alimentación hasta la zona de mezcla del reactor de coagulación. La rata de flujo de látex y la velocidad se muestran en la Tabla 25. El flujo de látex se midió automáticamente con un medidor de flujo de masa Endress + Hauser. La carga de negro de carbón deseada fue obtenida manteniendo una relación apropiada de la rata de alimentación de látex frente a la rata de alimentación de la pasta de negro de carbón.
40

4. Mezcla de negro de carbón y látex

45 La pasta de negro de carbón y el látex fueron mezclados arrastrando el látex hacia la pasta de negro de carbón. Durante el arrastre, el negro de carbón se mezcló íntimamente con el látex y la mezcla coaguló. Del reactor de coagulación salieron "gusanos" de coágulo suaves muy esponjosos.

5. Desaguado

50 El contenido de agua del grumo húmedo descargado desde el reactor de coagulación se muestra en la Tabla 25. Los grumos húmedos fueron desaguados con un extrusor de desaguado (The French Oil Mill Machinery Company; 3½ pulgadas de diámetro). En el extrusor, se comprimió el grumo húmedo y se exprimió el agua desde el grumo y a

través de un barril con ranuras del extrusor. El contenido final de humedad del grumo se muestra en la Tabla 25 para cada una de las muestras de la divulgación.

5. Secado y enfriamiento

5 El grumo desaguado fue depositado en un segundo extrusor donde de nuevo fue comprimido y calentado. El agua fue extraída por expulsión del grumo a través de la placa de molde del extrusor. La temperatura de salida del producto y el contenido de humedad se muestran en la Tabla 25. El grumo caliente, seco fue enfriado rápidamente (aproximadamente 20 segundos) hasta aproximadamente 100°F mediante un transportador vibrador de aire forzado.

Tabla 24 Propiedades de látex de goma natural

Tipo de látex	Fuente	Aditivos	% de goma seca	% de sólidos totales	% de cenizas	Nitrógeno ppm	Ácidos grasos volátiles
Concentrado	TITI Látex SDN. BHD.	0.35%NH ₃ ZnO, TMTD 0.1%HHS	60	62.0	0,15	0.29	0.022
Látex de campo	RRIMa. 9/94	0.15% HNS ^a 0.3%NH ₃ , ZnO. TMTDb	28.4	34.2	0.38	0.366	0.052

a. RRIM es el Rubber Research Institute of Malaysia

b. ZnO/TMTD: utilizado para conservación biológica, típicamente 0.025% de una mezcla 1:1

c. HNS: sulfato neutro de hidroxilamina, Estabilizador de viscosidad Mooney

Tabal 25 Detalles de producción de muestra de la invención

Muestra No.	Tipo de látex	Composición Elastomérica Cabot		Carga en aceite (phr)	Punta de boquilla para pasta			Microfluidizador	
		Negro de carbón			Dia. (pulgadas)	Longitud de cubrimiento (pulgadas)	Presión denetrada (psi)	Presión de salida (psi)	
		Tipo	Carga (phr)						
1	Latex de campo	N330	55	0	0.25	0.5	190	3000	
2	Latex de campo	N330	55	0	0.39	1	300	0	
3	Latex de campo	N330	55	0	0.39	1	300	0	
4	Latex de campo	REGAL 250	55	0	0.25	0.5	180	3500	
5	Latex de campo	REGAL 250	65	0	0.25	0.5	300	10000	
6	Latex de campo	REGAL 250	75	0	0.25	0.5	200	13000	
7	Latex de campo	REGAL 250	65	10	0.25	0.5	250	12000	
8	Latex de campo	BLACK PEARL 800	55	0	0.25	0.5	200	4000	
9	Latex de campo	N326	55	0	0.25	1	250	3000	
10	Latex de campo	REGAL 660	55	0	0.25	1	-	-	
11	Latex de campo	REGAL 660	45	0	0.25	0.5	200	12500	
12	Latex de campo	REGAL 660	65	0	0.25	0.5	260	15000	
13	Latex de campo	REGAL 660	65	10	0.25	0.5	200	12000	
14	Latex de campo	N234	55	0	0.25	1	180	5500	
15	Latex de campo	N234	55	0	0.25	0.5	-	14500	
16	Latex de campo	N234	55	0	0.25	0.5	-	14500	
17	Latex de campo	N234	55	0	0.25	0.5	-	14500	
18	Latex de campo	N234	45	0	0.25	0.5	200	13000	
19	Latex de campo	N234	65	0	0.25	0.5	220	13000	
20	Latex de campo	N234	65	10	0.25	0.5	300	14500	
21	Latex de campo	N110	55	0	0.25	1	120	4500	
22	Concentrado de latex	N351	33	20	0.25	0.5	250	12500	
23	Latex de campo	STERLING 6740	55	0	0.25	0.5	250	12000	
24	Latex de campo	N234	48	5	0.23	0.5	250	11000	
25	Latex de campo	N234	53	5	0.23	0.5	250	11000	
26	Latex de campo	N234	58	5	0.23	0.5	250	11000	
27	Latex de campo	N234	63	5	0.23	0.5	250	11000	
28	Latex de campo	N234	68	5	0.23	0.5	250	11000	
29	Concentrado de latex	N234	49	5	0.23	0.5	-	-	
30	Concentrado de latex	N234	54	5	0.23	0.5	-	11000	
31	Concentrado de latex	N234	63	5	0.23	0.5	-	11000	
32	Concentrado de latex	N234	65	5	0.23	0.5	-	11000	

Tabal 25 (Continuación)

Muestra No.	Zona de Coágulo												Pasta CB Concentración CB (% en peso)		
	1ª Porción			2ª Porción			3ª Porción			4ª Porción					
	Diá. (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Diá. (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Diá. (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Diá. (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Longitud (pulgadas)			
1	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	15.2
2	0.19	1.1	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	14.9
3	0.19	1.1	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	14.9
4	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	19.0
5	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	21.0
6	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	21.0
7	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	21.0
8	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	15.0
9	0.19	1.1	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	14.8
10	0.19	1.1	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	14.9
11	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	15.2
12	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	15.2
13	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	15.2
14	0.19	1.1	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	14.8
15	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	13.7
16	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	13.7
17	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	13.7
18	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	14.6
19	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	14.6
20	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	14.6
21	0.19	1.1	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	11.8
22	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	15.0
23	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	14.7
24	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
25	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
26	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
27	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
28	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
29	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	12.8
30	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	12.8
31	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	12.8
32	0.19	3.0	1.6	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.27	0.38	2.3	0.53	3.2	12.8

Tabla 25 (Continuación)

Muestra No	Presión punta de boquilla para pasta (psi)	Rata de flujo de pasta (lb/min)	Velocidad de pasta (pie/seg)	Zona de mezcla			Rata de flujo de látex (lbs/min)	Velocidad de látex (pie/min)
				Antioxidante	Santoflex (phr)			
					TNPP (phr)	Santoflex (phr)		
1	1400	4.6	338	0.3	0.4	4.7	6.8	
2	425	8.2	247	0.3	0.4	6.9	13.2	
3	425	8.2	247	0.3	0.4	6.9	13.2	
4	1500	4.8	344	0.3	0.4	6.7	9.7	
5	1500	5.2	370	0.3	0.4	6.8	9.8	
6	1575	5.2	370	0.3	0.4	5.9	8.5	
7	1550	5.2	370	0.3	0.4	6.9	10.0	
8	1800	5.2	380	0.3	0.4	4.9	7.1	
9	600	4.2	308	0.3	0.4	4.0	5.6	
10	-	4.0	293	0.3	0.4	3.6	5.2	
11	1500	5.1	373	0.3	0.4	7.0	10.1	
12	1300	4.8	351	0.3	0.4	4.6	6.7	
13	1375	4.9	358	0.3	0.4	4.8	6.9	
14	900	5.3	388	0.3	0.4	4.8	6.9	
15	1400	5.7	420	0.3	0.4	5.4	7.8	
16	1400	5.7	420	0.3	0.4	5.4	7.8	
17	1400	5.7	420	0.3	0.4	5.4	7.8	
18	1600	5.2	381	0.3	0.4	6.5	9.4	
19	1850	5.3	386	0.3	0.4	4.5	6.5	
20	1625	5.3	388	0.3	0.4	4.6	6.7	
21	900	5.3	394	0.3	0.4	4.1	5.9	
22	1550	5.1	373	0.3	0.4	5.1	7.6	
23	1550	5.2	361	0.3	0.4	5.7	8.3	
24	2270	5.1	444	0.3	0.4	6.1	8.8	
25	2250	5.1	444	0.3	0.4	5.5	7.9	
26	2270	5.1	444	0.3	0.4	5.0	7.2	
27	2260	5.1	444	0.3	0.4	4.6	6.6	
28	-	5.1	444	0.3	0.4	4.2	6.1	
29	2350	5.3	463	0.3	0.4	2.6	3.8	
30	2380	5.3	463	0.3	0.4	2.3	3.4	
31	2350	5.3	463	0.3	0.4	2.1	3.1	
32	2420	5.3	483	0.3	0.4	2.1	3.0	

Tabla 25 (Continuación)

Muestra No	Desaguado		Secado y enfriamiento	
	Humedad inicial de grumo (%)	Humedad final de grumo (%)	Temperatura de producto (°F)	Humedad de producto (%)
1	77.6	8.5	312	0.3
2	78.7	-	450	0.2
3	78.7	7.8	400	0.2
4	74.9	-	350	0.3
5	78.2	7.9	310	0.2
6	76.4	11.4	-	0.2
7	75.6	8.8	335	0.3
8	77.7	8.5	310	0.2
9	77.9	8.9	345	0.2
10	77.8	-	-	0.4
11	78.7	9.7	285	0.5
12	79.7	-	335	0.2
13	79.1	-	-	0.9
14	77.9	8.4	330	0.1
15	79.2	-	Secado en horno	-
16	79.2	10.3	Secado en horno	-
17	79.2	11.2	Secado en horno	-
18	79.0	15.0	370	0.4
19	80.0	3.6	325	0.3
20	79.5	9.4	345	0.5
21	80.5	9.5	350	0.2
22	85.1	9.1	280	0.3
23	78.1	6	330	0.8
24	77.4	-	380	0.3
25	77.8	-	390	0.4
26	78.1	-	400	0.7
27	78.4	-	410	0.4
28	78.7	-	420	1.1
29	71.2	-	400	0.6
30	72.3	-	420	0.4
31	73.3	-	400-450	0.9
32	74.1	-	400-450	0.2

Debe notarse que las muestras 2 y 3 fueron producidas aproximadamente sin presión de salida en la salida del microfluidizador, etc., para determinar la macro-dispersión bajo condiciones adversas del proceso.

- 5 La excelente dispersión del negro de carbón en los lotes maestros resultantes se demuestra por su calidad de macrodispersión y peso molecular de la porción sol MW_{sol} . La Tabla 26 más abajo muestra los valores de MW_{sol} y macrodispersión para las muestras de la divulgación 1 - 32, junto con el negro de carbón y el aceite (si lo hay) utilizado en cada una de las muestras. La carga de negro de carbón y la carga de aceite se muestran como valores phr en la Tabla 26.

Tabla 26 Peso molecular de sol y área no dispersa de las muestras de la invención

ES 2 383 959 T3

Ejemplo No.	CB/ Carga/ Aceite	Mw _{sol} (K)	D (%)
1	N330/55/0	305	0.26
2	N330/55/0	726	0.54
3	N330/55/0	544	0.40
4	R250/55/0	676	0.08
5	R250/65/0	670	0.16
6	R250/75/0	655	0.03
7	R250/65/10	519	0.02
8	BP800/55/0	394	0.14
9	N326/55/0	668	0.20
10	R660/55/0	678	0.12
11	R660/45/0	733	0.05
12	R660/65/0	568	0.04
13	R660/65/10	607	0.02
14	N234/55/0	433	0.15
15	N234/65/0	1000	0.10
16	N234/55/0	500	0.15
17	N234/55/0	550	0.10
18	N234/45/0	495	0.17
19	N234/65/0	359	0.20
20	N234/65/10	350	0.11
21	N110/55/0	612	0.17
22	N351/33/20	800	0.10
23	S6740/55/0	630	0.10
24	N234/48/9	569	0.05
25	N234/53/5	485	0.12
26	N234/58/5	447	0.12
27	N234/63/5	403	0.13
28	N234/88/5	378	0.16

(continuación)

Ejemplo No.	CB/ Carga/ Aceite	Mw _{sol} (K)	D (%)
29	N234/49/5	618	0.12
30	N234/54/5	482	0.16
31	N234/83/5	390	0.17
32	N234/65/5	325	0.20

5 Los resultados para todas las muestras de la divulgación que tienen carga de negro de carbón de 55 phr se muestran en región semilogarítmica de la Figura 9 junto con los valores de macrodispersión y de MW_{sol} para una serie correspondiente de las muestras de control de goma natural antes descritas producidas por técnicas de mezcla en seco. Al menos un punto de datos para la muestra divulgación que comprende una carga de 55 phr de cada negro de carbón se muestra en la Figura 9, junto con todas las muestras de control que tienen carga de negro de carbón de 55 phr. (Muestras de control 401 a 412, también mostradas en la Figura 9, utilizaron 33 phr de negro de carbón N351 y 20 partes de aceite extensor.) Puede verse en la Tabla 26 y en la Figura 9 que las muestras de la divulgación tienen excelente macrodispersión. Específicamente, las muestras de divulgación tienen valores de D (%) generalmente por debajo de 0.2%, incluso con valores de MW_{sol} por encima de 0.85×10^6 mientras que las muestras de control nunca alcanzan tal excelente macrodispersión con cualquier MW_{sol}. Así, los datos mostrados en la Figura 9 claramente revelan que la calidad de la macrodispersión de las composiciones elastoméricas en un amplio rango de valores de MW_{sol} es significativamente superior que lo que se puede lograr utilizando ingredientes comparables en los métodos de mezcla en seco conocidos anteriormente. Los símbolos utilizados para los diversos puntos de datos mostrados en la Figura 9 y los utilizados en las Figuras 10 – 25 discutidas subsecuentemente se explican en los párrafos más abajo.

Leyendas de las Figuras

Figura 9 Calidad de dispersión y MW_{sol} de lotes maestro NR

⊠	muestras de control	177 a 224
▲	muestras de control	273 a 320
⊞	muestras de control	145 a 176
▲	muestras de control	369 a 400
○	muestras de control	33 a 64
✕	muestras de control	1 a 32
●	muestras de control	113 a 144
◆	muestras de control	412 a 443
◆ ⁺	muestras de control	401 a 412
■	muestras de divulgación	

Figura 10 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

(Región I)

☒	muestras de control	177 a 224
⊙	muestras de divulgación	10
⊞	muestras de control	145 a 176
⊞	muestras de divulgación	9
⊙	muestras de control	33 a 64
⊞	muestras de divulgación	4
☒	muestras de control	1 a 32
⊞	muestras de divulgación	1
●	muestras de control	113 a 144
■	muestras de divulgación	8

Figura 11 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

5

(Región II)

▲	muestras de control	273 a 320
■	muestras de divulgación	14
▲	muestras de control	369 a 400
⊞	muestras de divulgación	21

Figura 12 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

(Región III)

◆	muestras de control	401 a 412
■	muestras de divulgación	22
◆	muestras de control	412 a 443
⊞	muestras de divulgación	23

Figura 13 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

(Negro de Carbón N330, 55 phr)

●	muestras de control	1 a 32
■	muestras de divulgación	1 a 3

Figura 14 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

5

(Negro de Carbón REGAL 250)

●	muestras de control	33 A 64
■	muestras de divulgación	4
○	muestras de control	65 A 80
□	muestras de divulgación	5
◆	muestras de control	81 A 96
▲	muestras de divulgación	6
◆	muestras de control	97 A 112
▲	muestras de divulgación	7

Figura 15 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

(Negro de Carbón BLACK PEARL 800, 55 phr)

●	muestras de control	113 a 144
■	muestras de divulgación	8

10 Figura 16 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

(Negro de Carbón N326, 55 phr)

●	muestras de control	145 a 176
■	muestras de divulgación	9

Figura 17 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

(Negro de Carbón REGAL 660)

●	muestras de control	177 A 224
■	muestras de divulgación	10
○	muestras de control	225 a 240
□	muestras de divulgación	11
◊	muestras de control	241 a 256
▲	muestras de divulgación	12
◆	muestras de control	257 a 272
▲	muestras de divulgación	13

Figura 18 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

5

(Negro de Carbón N 234)

●	muestras de control	273 a 320
■	muestras de divulgación	14 a 17
○	muestras de control	337 a 352
□	muestras de divulgación	19
◊	muestras de control	321 a 336
▲	muestras de divulgación	18
◆	muestras de control	353 a 368
▲	muestras de divulgación	20

Figura 19 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

(Negro de Carbón N 110, 55 phr)

●	muestras de control	369 a 400
■	muestras de divulgación	21

10

Figura 20 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

(Negro de Carbón N351, 33 phr)

●	muestras de control	401 a 412
■	muestras de divulgación	22

Figura 21 Calidad de dispersión y MW sol de lotes maestro NR

5

(Negro de Carbón STERLING 6740, 55 phr)

●	muestras de control	412 a 443
■	muestras de divulgación	23

Figura 22 Efecto de MW sol sobre rata de crecimiento de fracturas

(Compuestos NR que contiene Negro de Carbón N234 @ a una carga de 55 phr)

●	muestras de control	273 a 288
■	muestras de divulgación	16

10 Figura 23 Efecto de MW sol sobre rata de crecimiento de fracturas

(Compuestos NR que contiene Negro de Carbón N326 @ a una carga de 55 phr)

●	muestras de control	145 a 160
○	muestras de divulgación	9

Figura 24 Efecto de MW sol sobre rata de crecimiento de fracturas

(Compuestos NR que contiene Negro de Carbón REGAL 660@ a una carga de 55 phr)

15

●	muestras de control	177 a 192
■	muestras de divulgación	10

Figura 25 Máxima Tan δ (Barrido de estiramiento @60 C) de compuestos NR que contienen Negro de Carbón N234 con cargas diferentes

●	muestras de divulgación	24 a 28
○	muestras de divulgación	29 a 32
■	muestras de control	444 a 450

Figura 30 Calidad de macrodispersión y MW de la porción sol de lote maestro NR que contiene agregados de doble fase (Negro de Carbón/Sílica)

●	muestras de control	451 a 458
■	muestras de divulgación	33
◐	muestras de control	459 a 466
◑	muestras de divulgación	34

5 Figura 31 Calidad de macrodispersión y MW de la porción sol de lote maestro NR que contiene mezcla de negro de carbón y sílica

●	muestras de control	491 a 496
■	muestras de divulgación	38
◐	muestras de control	483 a 490
◑	muestras de divulgación	37
◒	muestras de control	475 a 482
◓	muestras de divulgación	36
●	muestras de control	487 a 474
■	muestras de divulgación	35

Los valores de macrodispersión para las composiciones elastoméricas de la invención mostrados en la Figura 9 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D (\%) < 0.2\% \quad (1)$$

10 donde MW_{sol} es menor de 0.45×10^6 ; y

$$\log (D) < \log (0.2) + 2.0 \times [MW_{sol} - (0.45 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (2)$$

cuando $0.45 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

15 Se reconocerá a partir de la discusión anterior, que la macrodispersión D (%) en la ecuación anterior (1) es el porcentaje de área no dispersa medida por defectos superiores a 10 micrones. Puede verse en la figura. 9 que D (%) igual a 0.2% es el umbral de calidad de la macrodispersión para todos los negros de carbón en las Regiones I, II y III para lotes maestros secos de goma natural. Esto es, ninguno de los lotes maestros triturados en seco alcanzaron una calidad de macrodispersión de 0.2% a cualquier MW_{sol} , incluso después de mezclar suficientemente para degradar el MW_{sol} , por debajo de 0.45×10^6 , tal como se describe mediante la ecuación (1) más arriba. Cuando el MW_{sol} de las muestras de control de lote maestro seco mostrado en la Figura 9 está entre 0.45×10^6 y 1.1×10^6 , la calidad de la dispersión es incluso más pobre mientras que, en contraste, la calidad de la dispersión de las muestras de la invención que tienen MW_{sol} en ese rango sigue siendo excelente. Ninguna de las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 9 que tienen MW_{sol} entre 0.45×10^6 y 1.1×10^6 excede el límite preferido de macrodispersión de 0.2%. En este aspecto, debe entenderse que los puntos de datos para realizaciones preferidas que se ven en la

Figura 9 (y en otras Figuras discutidas más abajo) que caen en el eje X (esto es, en un valor D (%) de 0.1%) pueden tener una calidad de macrodispersión de 0.1% o incluso un valor mejor (esto es inferior) D (%).

Muestras de negro de carbón de la Región I

5 Las muestras de la divulgación que comprenden negros de carbón que tienen propiedades morfológicas (esto es, estructuras y área superficial) de la Región I en la Figura 8, y las muestras de control correspondientes descritas más arriba hechas con tales negros de carbón de la Región I, se comparan con la gráfica semilogarítmica de la Figura 10. Específicamente, la Figura 10 muestra los valores de macrodispersión y los valores de MW_{sol} de las muestras de divulgación y las muestras de control correspondientes que comprenden los negros de carbón Regal® 660, N326, Regal® 250, N330 y Black Pearl® 800, en una carga de negro de carbón que varía de 30 phr a 75 phr y una carga de aceite extensor que caría de 0 phr a 20 phr. Se observa una excelente dispersión del negro de carbón en la Figura 10 para todas las muestras de la divulgación, representando realizaciones preferidas de las composiciones elastoméricas de acuerdo con la presente divulgación. Todas las muestras de la divulgación están ventajosamente por debajo de la línea 101 en la Figura 10, mientras que todas las muestras de control tienen una dispersión más pobre, estando por encima de la línea 101. En efecto, las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 10, aunque comprenden negros de carbón de la Región I, la más difícil de dispersar, caen todas por debajo de un valor D (%) de 0.3%. Las realizaciones más preferidas tienen todas un valor de D (%) que no excede 0.2%, incluso con un valor de MW_{sol} que excede ventajosamente a 0.7×10^6 . Los datos mostrados en la Figura 10 revelan claramente que la calidad de la macrodispersión de las composiciones elastoméricas divulgadas aquí comprenden negros de carbón de la Región I, en un amplio rango de valores de MW_{sol} , es significativamente superior a lo que se puede alcanzar utilizando ingredientes comparables mediante métodos de mezcla por trituración en seco anteriores. Los valores de macrodispersión para las composiciones elastoméricas mostradas en la Figura 10 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1.0\% \quad (3)$$

cuando MW_{sol} es menor de 0.7×10^6 ; y

$$25 \quad \log D < \log (1.0) + 2.5 \times [MW_{sol} - (0.7 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (4)$$

cuando 0.7×10^6 es menor que $MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$

30 Se reconocerá que la (%) es el porcentaje de área no dispersa medido por defectos superiores a 10 micrones y 1% es el umbral de la calidad de macrodispersión para todos los negros de carbón en la Región I para lotes maestros de goma natural divulgados aquí. Esto es, ninguno de los lotes maestros triturados en seco alcanzaron una calidad de macrodispersión de 1.0% o mejor y cualquier MW_{sol} , incluso después de mezclar en seco suficientemente para degradar el MW_{sol} por debajo 0.7×10^6 , tal como se describe mediante la ecuación (3) anterior. Cuando el MW_{sol} de las muestras de control del lote maestro seco mostrado en la Figura 10 está entre 0.7×10^6 y 1.1×10^6 , la calidad de dispersión es incluso más pobre. En contraste, la calidad de dispersión de las muestras de divulgación que tienen MW_{sol} en ese rango sigue siendo excelente. La realización preferida mostrada en la Figura 10 que tiene MW_{sol} entre 0.7×10^6 y 1.1×10^6 cae bien por debajo del límite de macrodispersión de 0.2%. Puede verse que las composiciones elastoméricas divulgadas que comprenden negros de carbón de la Región I proporcionan un balance hasta ahora inalcanzado entre calidad de macrodispersión y MW_{sol} .

Muestras de negro de carbón de la Región II

40 Las muestras de la divulgación que comprenden negros de carbón que tienen propiedades morfológicas (esto es, estructura y área superficial) la Región II en la Figura 8, y las correspondientes muestras de control descritas más arriba hechas con negros de carbón de tal Región II se comparan en la gráfica semilogarítmica de la Figura 11. Específicamente, la Figura 11 muestra los valores de macrodispersión y los valores de MW de las muestras de la divulgación y las correspondientes muestras de control que comprenden los negros de carbón N234 y N110 en una carga de negros de carbón que varía de 40 phr a 70 phr y una carga de aceite extensor que varía de 0 phr a 10 phr. Se ve una excelente dispersión de negro de carbón en la Figura 11 para todas las muestras de la divulgación, representando realizaciones preferidas de las composiciones elastoméricas de acuerdo con la presente divulgación. Las muestras de la divulgación están ventajosamente por debajo de la línea 111 en la Figura 11, mientras que todas las muestras de control tienen una dispersión más pobre, estando por encima de la línea 111. En efecto, las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 11 que comprenden negros de carbón de la Región II caen por debajo de un valor D (%) de 0.3%. Las realizaciones más preferidas tienen un valor D (%) que no excede 0.2% en ningún valor de MW_{sol} . Los datos mostrados en la Figura 11 revelan claramente que la calidad de la macrodispersión de las composiciones elastoméricas novedosas divulgadas aquí que comprenden negros de carbón de la Región II,

a lo largo de un amplio rango de valores de MW_{sol} , es significativamente superior a lo que se puede alcanzar utilizando ingredientes comparables con los métodos de mezcla en seco anteriores. Los valores de macrodispersión para las composiciones elastoméricas de la presente divulgación mostradas en la Figura 11 se describe mediante las siguientes ecuaciones:

5
$$D(\%) < 0.3\% \quad (5)$$

cuando MW_{sol} es menor de 0.35×10^6 ; y

$$\log D < \log(0.3) + 2.8 \times [MW_{sol} - (0.35 \times 10^6)] \times 10^{-4} \quad (6)$$

cuando $0.35 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

10 Se reconocerá que D (%) de 0.30% es la calidad umbral de macrodispersión para todos los negros de carbón en la Región II para lotes maestros de goma natural de acuerdo con la presente divulgación y 0.35×10^6 es el umbral del valor de MW_{sol} . Esto es, ninguno de los lotes maestros secos lograron una calidad de macrodispersión de 0.30% o mejor con ningún MW_{sol} incluso después de mezclar en seco suficientemente para degradar el MW_{sol} por debajo de 0.35×10^6 , tal como se describe mediante la ecuación (5) más arriba. Cuando el MW_{sol} de las muestras de control del lote maestro en secos mostrado en la Figura 11 está entre 0.35×10^6 y 1.1×10^6 , la calidad de la dispersión es aún más pobre. En contraste, la calidad de la dispersión de las muestras de la divulgación que tienen MW_{sol} en ese rango sigue siendo excelente. Las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 11 que tienen MW_{sol} entre 0.35×10^6 y 1.1×10^6 caen por debajo del límite de macrodispersión preferido de 0.2%. Puede verse que las composiciones elastoméricas de la presente divulgación que comprenden negros de carbón de la Región II proporcionan un balance hasta ahora no logrado entre la calidad de la macrodispersión y el MW_{sol} .

20 Muestras de negro de carbón de la Región III

Las muestras de la divulgación que comprenden negros de carbón que tengan propiedades morfológicas (esto es, estructuras y área superficial) de la Región III en la Figura 8, y las muestras de control correspondientes descritas anteriormente hechas con tales negros de carbón de la Región III se comparan en la gráfica semilogarítmica de la Figura 12. Específicamente, la Figura 12 muestra los valores de macrodispersión y los valores de MW_{sol} de las muestras de la divulgación y las muestras de control correspondientes que comprenden negros de carbón N351 y Sterling 6740, con una carga de negros de carbón que varía de 30 phr a 70 phr y una carga de aceite extensor que varía de 0 phr a 20 phr. Se ve una excelente dispersión del negro de carbón en la Figura 12 para todas las muestras de la divulgación, representando realizaciones preferidas de las composiciones elastoméricas de acuerdo con la presente divulgación. Todas las muestras de la divulgación están ventajosamente por debajo de la línea 121 en la Figura 12, mientras que todas las muestras de control tienen dispersión más pobre, estando por encima de la línea 121. En efecto, las realizaciones mostradas en la Figura 12, que comprenden negros de carbón de la Región III, caen todas o están por debajo de un valor de D (%) del 1%, aún con una calidad de macrodispersión de las composiciones elastoméricas divulgadas aquí que comprenden negro de carbón de la Región II, a lo largo de un amplio rango de valores de MW_{sol} que es significativamente superior al alcanzable utilizando ingredientes comparables en los métodos de mezcla en seco anteriores. Los valores de macrodispersión para las composiciones elastoméricas de la divulgación mostrados en la Figura 12 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

25
$$D(\%) < 0.1\% \quad (7)$$

cuando MW_{sol} es menor de 0.35×10^6 ;

$$\log D < \log(0.1) + 2.0 \times [MW_{sol} - (0.30 \times 10^6)] \times 10^{-4} \quad (8)$$

40 cuando $0.30 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$

Se reconocerá que D (%) de 0.1% es el umbral de la calidad de macrodispersión para todos los negros de carbón en la Región III para lotes maestros de goma natural de acuerdo con la presente divulgación, y 0.3×10^6 es el umbral del valor MW_{sol} . Esto es, ninguno de los lotes maestros en seco alcanzó la calidad de macrodispersión de 0.1% a ningún MW_{sol} , incluso después de mezclar suficientemente para degradar el MW_{sol} por debajo de 0.35×10^6 , tal como se describe mediante la ecuación (7) anterior. Cuando el MW_{sol} de las muestras de control de lote maestro secas mostradas en la Figura 12 está entre 0.30×10^6 y 1.1×10^6 , la calidad de la dispersión es aún más pobre. En

contraste, la calidad de la dispersión de las muestras de la divulgación que tienen MW_{sol} en ese rango sigue siendo excelente. Las realizaciones mostradas en la Figura 12 que tienen un MW_{sol} entre 0.30×10^6 y 1.1×10^6 caen por debajo de los límites de macrodispersión preferidos de 0.2%, y, en efecto, están en o por debajo del valor de D (%) de 0.1%. Puede verse que las composiciones elastoméricas de la presente divulgación que comprenden negro de carbón de la Región III proporcionan un balance no alcanzado antes entre la calidad de la macrodispersión y el MW_{sol} .

Comparaciones de muestras adicionales

Los valores de macrodispersión para las muestras de la divulgación se muestran gráficamente en las gráficas semilogarítmicas de las Figuras 13 a 21, como una función de sus valores MW_{sol} , como en las Figuras 8 a 12 discutidas anteriormente. Más específicamente, en las Figuras 13 a 21 todas las muestras de divulgación descritas anteriormente que comprenden un negro de carbón en particular (limitándose a aquellos de una carga de negro de carbón específico cuando así se indica) se muestran juntas en una gráfica semilogarítmica sencilla con las correspondientes muestras de control. (Véase las leyendas anteriores que dan los números de referencia de las muestras de la divulgación y las muestras de control incluidas en cada figura.) Así, la Figura 13 muestra la calidad de la dispersión y el MW_{sol} de las muestras de la divulgación y de control descritas anteriormente, que comprenden negro de carbón N330 a 55 phr. Los datos mostrados en la Figura 13 revelan claramente que la calidad de la macrodispersión de las composiciones elastoméricas de la divulgación que comprende el negro de carbón N330, en un amplio rango de valores MW_{sol} , es significativamente superior a la de las muestras de control. La macrodispersión para las composiciones elastoméricas de la divulgación que comprende negro de carbón N330, como se muestra en la Figura 13 está descrita por las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1\% \quad (9)$$

cuando $MW_{sol} < 0.6 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1) + 2.5 \times [MW_{sol} - (0.6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (10)$$

cuando $0.6 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

Ninguna de los lotes maestros triturados en seco alcanzaron una calidad de macrodispersión de 1.0% a ningún MW_{sol} , después de mezclar suficientemente en seco para degradar el MW_{sol} por debajo de 0.6×10^6 (véase Ecuación 9, más arriba). En las muestras de control que contienen negro de carbón N330 de 55 phr en las cuales el MW_{sol} se mantuvo entre 0.6×10^6 y 1.1×10^6 , el valor D (%) es aún más alto, tal como más de 4% de área no dispersada.

La Figura 14 muestra la calidad de dispersión y el MW_{sol} de las muestras de divulgación y control descritas anteriormente que comprende negro de carbón REGAL® 250. Las muestras de la divulgación y de control seleccionadas mostradas en la Figura 14 comprenden aceite, tal como se estableció anteriormente. Los datos mostrados en la Figura 14 revelan claramente que la calidad de la macrodispersión de las composiciones elastoméricas de la presente divulgación que comprenden negro de carbón REGAL® 250, en un amplio rango de valores de MW_{sol} , es significativamente superior a la de las muestras de control. Los valores de macrodispersión para las composiciones elastoméricas de la presente divulgación que comprenden negro de carbón REGAL® 250, tal como se muestra en la Figura 14 se describen mediante las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1\% \quad (9)$$

cuando $MW_{sol} < 0.6 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1) + 2.5 \times [MW_{sol} - (0.6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (10)$$

cuando $0.6 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

Ninguna de las muestras de control alcanzó una calidad de macrodispersión de 1.0% o mejor a ningún MW_{sol} incluso después de mezclar suficiente en seco para degradar el MW_{sol} por debajo de 0.6×10^6 . En contraste, las composiciones elastoméricas de la presente divulgación que comprende negro de carbón o Regal® 250 y que tienen un MW_{sol} por encima de 0.6×10^6 tienen excelente macrodispersión, tal como un D (%) menor de 0.2%. Las

5

propiedades de las composiciones las y características de comportamiento para las muestras de la divulgación y de control mostradas en la Figura 14 que comprenden negro de carbón REGAL® 250, se presentan en la Tabla 27 más adelante. Puede verse que la muestra No. 4 de la invención tiene excepcionalmente una buena resistencia al crecimiento de fracturas, tal como se indica por su valor de velocidad y crecimiento de rupturas muy bajo de solamente 0.92 cm/millón de ciclos. En efecto, la muestra de la divulgación es bastante superior a las correspondientes muestras de control. Se cree que esto se debe principalmente al mejor MW_{sol} y a la mejor macrodispersión del negro de carbón en la muestra de la divulgación, tal como se discutió anteriormente.

Tabla 27 Propiedades de composición de los compuestos NR que contienen negro de carbón REGAL 250 a una carga de 55 phr

Muestra No.	Mooney ML	Dureza	E100 (psi)	E300 (psi)	Ténsil (psi)	EB(%)
	(1+4)					
	@100c					
control 33	60.63	55.35	181.28	899.82	4090.24	675.0
control 34	73.59	57.80	235.14	1293.99	3978.24	595.0
control 35	81.49	58.65	243.68	1265.26	4103.41	613.0
control 30	84.04	59.95	244.23	1215.87	3980.32	614.0
control 37	57.35	38.75	218.70	1259.99	4119.85	502.0
control 38	60.10	57.05	216.75	1208.80	4023.65	820.0
control 39	68.28	57.25	225.44	1256.23	4134.06	621.0
control 40	77.40	59.10	255.15	1330.87	4059.01	597.0
control 41	44.40	58.25	216.00	1214.78	4038.68	818.0
control 42	47.98	58.80	214.53	1202.93	3944.03	613.0
control 43	49.84	57.05	221.28	1229.07	4018.24	611.0
control 44	50.10	56.60	210.50	1140.90	4056.33	638.0
control 45	36.82	52.90	177.47	982.88	3790.56	533.0
control 48	38.23	54.50	198.63	1111.04	3880.56	629.0
control 47	35.36	54.60	199.03	1110.00	3871.49	505.0
control 48	40.58	55.50	204.52	1139.94	3981.08	632.0
divulgación 4	71.97	57.00	218.18	1230.30	4038.30	611.0
Muestra No.	Re-uni3n	Rata de Crecimiento de fractura (cm/mill3n de ciclos)		P3rdida por abrasi3n (g)	Tan δ@0°C	Tan δ @ 60°C
control 33	64.50	2.00		0.191	0.167	0.091

10

(continuación)

Muestra No.	Re-uni3n	Rata de Crecimiento de fractura (cm/mill3n de ciclos)	P3rdida por abrasi3n (g)	Tan δ@0°C	Tan δ @ 60°C
control 34	64.58	1.83	0.182	0.155	0.083
control 35	63.75	2.38	0.192	0.150	0.091
control 36	83.30	1.42	0.180	0.162	0.091
control 37	64.88	3.00	0.168	0.178	0.100
control 38	63.46	2.99	0.183	0.184	0.099
control 39	63.90	2.17	0.188	0.170	0.092
control 40	62.30	1.69	0.182	0.175	0.093
control 41	64.20	2.84	0.190	0.189	0.102
control 42	64.20	3.24	0.182	0.168	0.103
control 43	84.50	3.52	0.177	0.183	0.101
control 44	63.90	3.50	0.179	0.186	0.104
control 45	63.80	3.86	0.199	0.197	0.104
control 46	64.30	3.94	0.191	0.184	0.107
control 47	64.35	3.81	0.192		0.106
control 48	63.65	3.48	0.180	0.182	0.110
divulgaci3n 4	64.70	0.92	0.190	0.148	0.096

5 La Figura 15 muestra la calidad de dispersi3n y MW_{sol} de las muestras de divulgaci3n y de control descritas anteriormente que comprenden negro de carb3n Black Pearl® 800 a una carga de 55 phr. Los datos mostrados en la Figura 15 revelan claramente que la calidad de la macrodispersi3n de las composiciones elast3m3ricas elast3meros de la divulgaci3n que comprende negro de carb3n Black Pearl®800, es significativamente superior a la de las muestras de control. Los valores de macrodispersi3n para las composiciones elast3m3ricas de la divulgaci3n que comprenden negro de carb3n Black Pearl® 800, tal como se muestra en la Figura 15, est3n descritas por las siguientes ecuaciones:

10
$$D(\%) < 1.5\% \quad (11)$$

cuando $MW_{sol} < 0.65 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1.5) + 2.5 \times [MW_{sol} - (0.65 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (12)$$

cuando $0.65 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

15 Ninguna de las muestras de control alcanzaron la calidad de macrodispersi3n de 1.0% o mejor con ning3n MW_{sol} , incluso despu3s de mezclar en seco suficientemente para degradar el MW_{sol} por debajo de 0.65×10^6 . En contraste,

las composiciones elastoméricas de la divulgación que comprenden negro de carbón Black Pearl® 800 y que tienen MW_{sol} por encima de 0.65×10^6 tienen excelente macrodispersión, tal como D (%) inferior a 0.2%. Las propiedades de la composición y las características del comportamiento para las muestras de la divulgación y de control mostradas en la Figura 15, que comprenden negro de carbón Black Pearl® 800, se presentan en la Tabla 28 más adelante. Puede verse que la muestra de la divulgación No. 8 tiene una resistencia excepcionalmente buena al crecimiento de las fracturas, tal como se indica por su valor muy bajo de tasa de crecimiento de fracturas de solamente 0.27 cm/millón de ciclos. En efecto, las muestras de la divulgación son bastante superiores a las correspondientes muestras de control. Se cree que esto se debe principalmente al mejor MW_{sol} y a la mejor macrodispersión del negro de carbón en la muestra de la divulgación, tal como se discutió anteriormente.

5

10 Tabla 28 Propiedades de la composición de compuestos NR que contienen negro de carbón BLACK PEARL 800 con carga de 55 phr

Muestra No.	Mooney ML (1+4)@100C	Dureza	E100 (psi)	E300 (psi)	Ténsil (psi)	EB (%)
control 113	110.5	66.4	345.0	1333.0	3878.0	598
control 114	109.0	67.3	367.0	1427.0	4033.0	608
control 115	106.4	67.2	363.0	1311.0	3898.0	610
control 116	105.7	69.0	322.0	1202.0	3856.0	626
control 117	110.8	67.1	316.0	1400.0	4180.0	616
control 118	118.9	67.1	310.0	1398.0	3967.0	607
control 119	111.9	67.7	309.0	1323.0	4149.0	634
control 120	110.6	67.6	373.0	1188.0	4199.0	653
control 121	114.7	68.3	287.0	1262.0	4329.0	667
control 122	110.8	65.8	288.0	1223.0	4217.0	659
control 123	115.0	67.5	280.0	1282.0	4071.0	624
control 124	116.5	66.5	309.0	1388.0	4168.0	623
control 125	113.4	65.4	281.0	1274.0	3978.0	631
control 126	101.4	66.8	280.0	1222.0	4206.0	656
control 127	105.5	68.4	282.0	1150.0	4167.0	670
control 128	110.7	66.8	292.0	1301.0	4209.0	643
divulgación 8	131.3	62.5	227.0	1291.0	3418.0	532

(continuación)

Ejemplo No.	Re-uni3n	Rata de Crecimiento de fractura (cm/mill3n de ciclos)	P3rdida por abracci3n (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
control 113	44.7	3.14	0.148	0.281	0.184
control 114	45.0	2.72	0.125	0.274	0.185
control 115	47.0	2.54	0.163	0.233	0.171
control 116	48.8	2.41	0.194	0.244	0.163
control 117	40.9	4.56	0.086	0.327	0.214
control 118	41.8	2.80	0.112	0.335	0.225
control 119	41.7	4.33	0.091	0.321	0.216
control 120	42.1	3.89	0.095	0.301	0.207
control 121	39.2	3.38	0.075	0.312	0.256
control 122	38.7	4.58	0.108	0.344	0.236
control 123	40.2	4.79	0.103	0.329	0.232
control 124	41.7	3.78	0.102	0.321	0.209
control 125	38.9	3.40	0.078	0.352	0.248
Muestra No.	Re-uni3n	Rata de Crecimiento de fractura (cm/mill3n de ciclos)	P3rdida de Abracci3n (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
control 126	38.1	5.57	0.070	0.355	0.241
control 127	38.2	4.79	0.073	0.348	0.254
control 128	39.4	3.40	0.113	0.357	0.23
divulgaci3n 6	44.8	0.27	0.130	0.297	0.199

5 La Figura 16 muestra la calidad de dispersi3n y MW_{sol} de las muestras de divulgaci3n y control descritas anteriormente que comprenden negro de carb3n en N326 a una carga de 55 phr. Los datos mostrados en la Figura 16 revelan claramente que la calidad de macrodispersi3n de las composiciones elastom3ricas de la divulgaci3n que comprenden negro de carb3n N326 es significativamente superior a la de las muestras de control. Los valores de macrodispersi3n para las composiciones elastom3ricas de la divulgaci3n que comprenden negro de carb3n N326, tal como se muestra en la Figura 16, est3n descritos por las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1\% \tag{13}$$

10 cuando $MW_{sol} < 0.7 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(1) + 2.5 \times [MW_{sol} - (0.7 \times 10^6)] \times 10^{-4} \tag{14}$$

cuando $0.7 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

5 Ninguna de las muestras de control alcanzaron calidad de macrodispersión de 1.0% o mejor con ningún MW_{sol}, incluso después de mezclar suficientemente en seco para degradar el MW_{sol} por debajo de 0.7×10^6 . En contraste, las composiciones elastoméricas de la divulgación que comprenden negro de carbón N326 y que tienen MW_{sol} por encima de 0.7×10^6 tienen excelente macrodispersión, tal como D (%) no superior a 0.2%. Las propiedades de composición y las características de comportamiento para las muestras de divulgación y control mostradas en la Figura 16, que comprenden negro de carbón N326 se presentan en la Tabla 29 más adelante. Puede verse que la muestra de divulgación No. 9 tiene una resistencia excepcionalmente buena al crecimiento de fracturas, tal como lo indica su valor de rata de crecimiento de fracturas muy bajo de solamente 0.77 cm/millón de ciclos. En efecto, la muestra de la divulgación es bastante superior a las correspondientes muestras de control. Se cree que esto se debe principalmente al mejor MW_{sol} y a la mejor macrodispersión del negro de carbón en la muestra de la divulgación, tal como se discutió anteriormente.

10 Tabla 29 Propiedades de la composición de compuestos NR que contienen negro de carbón N328 con carga de 65 phr

Muestra No.	Mooney ML (1+4) @100°C	Dureza	E100 (psi)	E300 (psi)	Ténsil (psi)	EB (%)
control 145	64.8	60.5	289	1713	3921	548
control 148	88.2	62.4	340	1802	4094	553
control 147	91.7	63.3	391	1917	3991	528
control 148	96.8	64.3	326	1664	4045	572
control 149	62.4	61.5	310	1763	4029	552
control 150	67.7	62.6	326	1855	4055	551
control 151	76.5	60.6	287	1641	4015	575
control 152	79.4	63.6	329	1720	3980	559
control 153	57.2	60.1	282	1623	3968	579
control 154	57.2	62.8	354	1889	3879	525
control 155	57.3	62.2	323	1763	3975	556
control 156	60.1	61.9	310	1667	3918	564
control 157	45.1	61.2	328	1748	3768	533
control 158	50.1	60.6	315	1740	3817	546
control 159	53.2	61.3	308	1675	3888	563
control 160	50.5	62.6	331	1752	3884	549
divulgación 9	77.8	60.9	277	1563	4167	593

(continuación)

Muestra No.	Re-uni3n	Rata de Crecimiento de fractura (cm/mill3n de ciclos)	P3rdida de Abrasi3n (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
control 145	57.8	2.84	0.0952	0.225	0.129
control 146	58.1	2.52	0.0887	0.217	0.128
control 147	57.6	2.03	0.0948	0.205	0.123
control 148	58.3	1.83	0.0927	0.221	0.129
control 149	57.2	3.39	0.0827	0.234	0.142
control 150	58.8	2.77	0.0888	0.234	0.150
control 151	55.6	2.61	0.0933	0.241	0.149
control 152	54.5	2.79	0.0857	0.249	0.155
control 153	55.4	3.12	0.0911	0.258	0.170
control 154	56.0	3.35	0.0858	0.241	0.147
control 155	55.4	3.63	0.0811	0.254	0.152
control 156	54.9	3.55	0.0906	0.261	0.153
control 157	55.5	3.02	0.0931	0.254	0.149
control 158	55.4	3.81	0.0914	0.249	0.150
control 159	54.9	3.23	0.0933	0.240	0.158
control 160	55.2	3.19	0.0942	0.246	0.163
divulgaci3n 9	58.4	0.77	0.0939	0.225	0.136

5 Fig. 17 muestra la calidad de la dispersi3n y el MWsol de la divulgaci3n y las muestras de control descritas anteriormente que comprenden Negro de carb3n REGAL (marca comercial) 660. Muestras de la divulgaci3n seleccionadas y de control mostradas en la Fig. 17 comprenden aceite, como se estableci3n m3s arriba. Los datos mostrados en Fig. 17 revelan claramente que la calidad de la macrodispersi3n de las composiciones del elast3mero de la divulgaci3n que comprende Negro de carb3n REGAL 660, a lo largo de un amplio rango de valores de MWsol, es significativamente superior a la de las muestras de control. Los valores de macrodispersi3n para las composiciones de elast3mero de la divulgaci3n que comprenden Negro de carb3n REGAL 660, como se muestra en la Fig. 17 son descritos por las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1\% \tag{15}$$

cuando $MW_{sol} > 0.6 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(I) + 2.5 \times [MW_{sol} - (0.6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \tag{16}$$

cuando $0.6 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

5 Ninguna de las muestras de control alcanzó una calidad de macrodispersión de 1.0% o mejor a ningún MWsol, aun después de mezclar en seco suficientemente para degradar el MWsol por debajo de 0.6×10^6 . En contraste, las composiciones de elastómero de la divulgación que comprenden Negro de carbón Regal® y que tienen MWsol por encima de 0.6×10^6 tienen excelente macrodispersión, tal como D(%) menor de 0.2%. Las propiedades y características de desempeño de los compuestos para la muestra de la divulgación No. 10 y diversas muestras de control mostradas en la Fig. 17, que comprenden Negro de carbón Regal®, se establecen en la Tabla 30 más abajo. Puede verse que la muestra de divulgación No. 10 tiene una resistencia excepcionalmente buena al crecimiento de fracturas, como lo indica su valor de rata de crecimiento de fractura muy bajo de solamente 0.69 cm/millones de ciclos. En efecto, las muestras de la divulgación son bastante superiores a las muestras de control correspondientes. 10 Se cree que esto se debe principalmente a los mejores WWSol y macrodispersión del negro de carbón en la muestra de la invención, como se discutió más arriba.

Tabla 30 Propiedades de compuesto de Compuestos NR que contienen negro de carbón Regal 660 a 55 phr de carga

Muestra No.	Mooney ML (1+4) @100°C	Dureza	E100 (psi)	E300 (psi)	Ténil (psi)	EB (%)
control 177		61.0	213	942		702
control 178	87.6	63.2	232	943	4002	694
control 179	87.1	64.9	285	1134	4018	644
control 180	85.6	64.0	271	1198	4058	618
control 181	80.1	61.0	206	945	4098	661
control 182	93.4	59.0	192	835	3924	733
control 183	89.0	81.0	215	920	4134	698
control 184	83.4	824	223	998	4238	694
control 185	70.1	60.0	178	794	3768	717
control 186	69.8	60.3	196	920	4051	666
control 187	78.7	63.5	166	866	4157	720
control 188	72.1	62.0	191	883	4182	704
control 189	54.3	61.2	222	1079	4240	674
control 190	55.7	61.1	193	942	4125	692
control 191		65.0				
control 192	61.1	60.4	191	902	4189	710
disclosure 10	88.1	62.9	249	1202	4292	634

(continuación)

Muestra No.	Re-uni3n	Rata de Crecimiento de fractura de cm/mill3n de ciclos)	P3rdida de Abrasi3n (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
control 177	54.6				0.131
control 178	55.6	2.34	0.1849	0.194	0.129
control 179	53.7	2.78	0.1620	0.200	0.140
control 180	52.9	2.98	0.1385	0.220	0.153
control 181	51.0	3.41	0.1189	0.267	0.185
control 182	49.9	3.11	0.1076	0.270	0.194
control 183	50.1	3.15	0.1086	0.264	0.192
control 184	48.0	3.11	0.1085	0.284	0.208
control 185	47.5	4.59	0.0937	0.308	0.209
control 186	48.5	4.06	0.1008	0.296	0.211
control 187	47.7	3.53	0.1041	0.297	0.198
control 188	47.8	3.79	0.0985	0.285	0.207
control 189	47.5	3.71	0.0957	0.308	0.203
control 190	46.8	4.14	0.0962	0.300	0.200
control 191	47.4				0.228
control 192	46.5	4.78	0.0897	0.301	0.226
disclosure 10	48.2	0.89	0.0942	0.271	0.178

5 Fig. 18 muestra la calidad de la dispersi3n y el MWsol de la divulgaci3n y las muestras de control descritas anteriormente que comprenden Negro de carb3n N234. Muestras de la divulgaci3n seleccionadas y de control mostradas en la Fig. 18 comprenden aceite, como se estableci3n m3s arriba. Los datos mostrados en Fig. 18 revelan claramente que la calidad de la macrodispersi3n de las composiciones del elast3mero de la divulgaci3n que comprende Negro de carb3n N234, a lo largo de un amplio rango de valores de MWsol, es significativamente superior a la de las muestras de control. Los valores de macrodispersi3n para las composiciones de elast3mero de la divulgaci3n que comprenden Negro de carb3n N234, como se muestra en la Fig. 18 son descritos por las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0.3\% \quad (17)$$

cuando $MW_{sol} < 0.35 \times 10^6$; y

$$\log(D) < \log(0.3) + 2.8 \times [MW_{sol} - (0.35 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (18)$$

15 cuando $0.35 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

5 Ninguna de las muestras de control alcanzó una calidad de macrodispersión de 0.3% o mejor a ningún MWsol, aun después de mezclar en seco suficientemente para degradar el MWsol por debajo de 0.35×10^6 . En contraste, las composiciones de elastómero de la divulgación que comprenden Negro de carbón N234 y que tienen MWsol mayor de 0.35×10^6 tienen excelente macrodispersión, tal como D(%) no mayor de 0.3% o incluso 0.2%. Las propiedades de compuesto y características de desempeño para la muestra de la divulgación No. 14 y diversas muestras de control mostradas en la Fig. 18, que comprenden Negro de carbón N234, se presentan en la Tabla 31 más abajo. Puede verse que la muestra de divulgación No. 14 tiene buena resistencia al crecimiento de la fractura, como lo indica su valor de rata de crecimiento de la fractura de solamente 2.08 cm/millones de ciclos.

10 **Tabla 31 Propiedades de compuesto de Compuestos NR que contienen Negro de carbón N234 a 55 phr de carga**

Muestra No.	Mooney ML (1+4) @100°C	Dureza	E100 (psi)	E300 (psi)	Ténsil (psi)	EB (%)
control 273	94.5	88.0	388	2077	3718	511
control 274	121.6	69.8	464	2299	3825	501
control 275	121.4	72.5	564	2545	3994	472
control 270	132.2	71.9	511	2259	3964	520
control 277	79.6	68.6	468	2453	3857	469
control 278	96.3	70.0	531	2499	3874	469
control 279	108.8	89.0	406	2131	3883	532
control 280	120.3	71.5	478	2273	3852	502
control 281	78.4	69.7	558	2723	4027	451
control 282	89.8	69.8	553	2574	3898	465
control 283	93.6	69.6	506	2416	3887	475
control 284	108.7	71.8	528	2384	3788	484
control 285	73.3	69.3	529	2588	3831	444
control 286	79.2	69.5	531	2574	3858	456
control 287	77.8	70.7	544	2488	3834	461
control 288	82.8	71.2	485	2295	3799	499
divulgación 14	82.8	71.5	500	2440	3883	531

(continuación)

Muestra No.	Re- unión	Rata de Crecimiento de fractura (cm/millón de ciclos)	Pérdida de Abrasión (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
control 273	45.9	2.14	0.0583	0.285	0.183
control 274	47.2	1.84	0.0583	0.274	0.173
control 275	46.1	1.70	0.0538	0.284	0.172
control 276	46.9	1.21	0.0620	0.270	0.173
control 277	47.1	2.22	0.0628	0.305	0.173
control 278	45.8	2.40	0.0634	0.299	0.198
control 279	45.4	2.00	0.0680	0.306	0.198
control 280	44.2	1.81	0.0646	0.298	0.198
control 281	48.3	3.10	0.0598	0.293	0.174
control 282	46.5	2.33	0.0537	0.307	0.182
control 283	46.4	2.41	0.0594	0.309	0.188
control 284	44.2	1.99	0.0579	0.304	0.190
control 285	47.0	2.99	0.0554	0.295	0.178
control 286	45.8	2.85	0.0551	0.294	0.172
control 287	45.4	2.93	0.0569	0.305	0.187
control 288	44.0	2.39	0.0847	0.316	0.198
divulgación 14	45.1	2.08	0.0698	0.310	0.198

5 Fig. 19 muestra la calidad de la dispersión y el MWsol de la divulgación y las muestras de control descritas anteriormente que comprenden Negro de carbón N110 a 55 phr de carga. Los datos mostrados en Fig. 19 revelan claramente que la calidad de la macrodispersión de las composiciones del elastómero de la divulgación que comprende Negro de carbón N110, a lo largo de un amplio rango de valores de MWsol, es significativamente superior a la de las muestras de control. Los valores de macrodispersión para las composiciones de elastómero de la divulgación que comprenden Negro de carbón N110, como se muestra en la Fig. 19, son descritos por las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0.5\% \quad (19)$$

10

cuando MWsol < 0.35 x 10⁶; y

$$\log(D) < \log(0.5) + 2.5 \times [MW_{sol} - (0.6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (20)$$

cuando 0.35 x 10⁶ < MWsol < 1.1 x 10⁶.

Ninguna de las muestras de control alcanzó una calidad de macrodispersión de 0.5% a ningún MWsol, aun después de mezclar en seco suficientemente para degradar el MWsol por debajo de 0.35×10^6 . En contraste, las composiciones de elastómero de la divulgación que comprenden Negro de carbón N110 y que tienen MWsol por encima de 0.35×10^6 tienen excelente macrodispersión, tal como D(%) menor de 0.2%.

- 5 Fig. 20 muestra la calidad de la dispersión y el MWsol de la muestra de la divulgación 22 y las muestras de control descritas más arriba que comprenden Negro de carbón N351 a 33 phr de carga. Los datos mostrados en Fig. 20 revelan claramente que la calidad de la macrodispersión de las composiciones elastoméricas de la divulgación que comprenden Negro de carbón N351, a lo largo de un amplio rango de valores de MWsol, es significativamente superior a la de las muestras de control. Los valores de macrodispersión para las composiciones de elastómero de la divulgación que comprenden Negro de carbón N351, como se muestra en la Fig. 20, son descritos por las siguientes ecuaciones:

cuando $MWsol < 0.55 \times 10^6$; y

$$D(\%) < 0.3\% \quad (21)$$

cuando $0.55 \times 10^6 < MWsol < 1.1 \times 10^6$,

$$\log(D) < \log(0.3) + 2.0 \times [MW_{sol} - (0.55 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (22)$$

- 15 [0124] Ninguna de las muestras de control alcanzó una calidad de macrodispersión de 1.0% a ningún MWsol, even after dry mixing sufficiently to degrade MWsol, más abajo 0.35×10^6 . En contraste, las composiciones de elastómero de la divulgación que comprenden Negro de carbón N351 y que tienen MWsol por encima de 0.35×10^6 tienen excelente macrodispersión, tal como D(%) menor de 0.2%.

- 20 [0125] Fig. 21 muestra la calidad de la dispersión y el MWsol de la muestra de la divulgación No. 23 y las muestras de control descritas más arriba que comprenden Negro de carbón STERLING® 6740 a 55 phr de carga. Los datos mostrados en Fig. 21 revelan claramente que la calidad de la macrodispersión de las composiciones del elastómero de la divulgación que comprende Negro de carbón STERLING® 6740, a lo largo de un amplio rango de valores de MWsol, es significativamente superior a la de las muestras de control. Los valores de macrodispersión para las composiciones de elastómero de la divulgación que comprenden Negro de carbón STERLING® 6740, como se muestra en la Fig. 21 son descritos por las siguientes ecuaciones:

cuando $MWsol < 0.3 \times 10^6$; y

$$D(\%) < 0.1\% \quad (23)$$

cuando $0.3 \times 10^6 < MWsol < 1.1 \times 10^6$.

$$\log(D) < \log(0.1) + 2.0 \times [MW_{sol} - (0.3 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (24)$$

- 30 [0126] Ninguna de las muestras de control alcanzó una calidad de macrodispersión de 0.1% o incluso 0.2% a ningún MWsol, aun después de mezclar en seco suficientemente para degradar el MWsol por debajo de 0.3×10^6 . En contraste, las composiciones de elastómero de la divulgación que comprenden Negro de carbón STERLING® 6740 y que tienen MWsol por encima de 0.3×10^6 tienen excelente macrodispersión, tal como D(%) menor de 0.2% e incluso menor de 0.1%. Las propiedades de compuesto y características de desempeño para la muestra de la divulgación No. 23 y las muestras de control mostradas en Fig. 21, que comprenden Negro de carbón STERLING® 6740, se presentan en la Tabla 32 más abajo. Puede verse que la muestra de la invención No. 23 tiene buena resistencia al crecimiento de la fractura, como lo indica su valor de tasa de crecimiento de la fractura de solamente 0.91 cm/millones de ciclos. En efecto, la muestra de la divulgación es bastante superior a las muestras de control correspondientes. Se cree que esto se debe principalmente a los mejores MWsol y macrodispersión de negro de carbón en la muestra de la divulgación, como se discutió anteriormente.

ES 2 383 959 T3

Tabla 32 Propiedades de composiciones de Compuestos NR que contienen negro de carbón STERLING 6740 a 55 phr de carga

Muestra No.	Mooney ML (1+4) @100°C	Dureza	E100 (psi)	E300 (psi)	Ténil (psi)	EB (%)
control 412	75.50	65.1	467.0	2308.0	3519	451
control 413	85.70	65.7	469.0	2314.0	3855	479
control 414	92.70	67.7	462.0	2243.0	3613	472
control 415	99.60	66.9	492.0	2260.0	3572	477
control 416	74.50	65.8	521.0	2468.0	3584	445
control 417	78.20	67.1	502.0	2372.0	3448	438
control 418	82.00	88.0	534.0	2418.0	3604	453
control 419	88.10	67.8	540.0	2330.0	3820	475
control 420	66.70	68.0	515.0	2382.0	3468	444
control 421	78.30	87.8	488.0	2310.0	3375	4.40
control 422	78.30	65.8	548.6	2440.0	3549	442
control 423	82.10	86.5	487.0	2219.0	3452	466
control 424	64.80	66.5	541.0	2448.0	3397	425
control 425	67.50	66.5	524.0	2374.0	3474	445
control 426	70.30	66.9	546.0	2351.0	3428	446
control 427	71.00	68.1	554.0	2340.0	3322	435
divulgación 23	110.50	64.8	453.6	2241.0	3324	443
Muestra No.	Re-Unión	Rata crecimiento fractura (cm/ millones de ciclos)	Pérdida abrasión (g)	Tan δ@0°C	Tan δ @ 60°C	
control 412	59.8	5.04	0.127	0.202	0.107	
control 413	60.0	3.63	0.128	0.203	0.108	
control 414	59.3	3.98	0.126	0.208	0.114	
control 415	58.8	4.58	0.12	0.217	0.118	

(continuación)

Muestra No.	Re-Unión	Rata crecimiento fractura (cm/ millones de ciclos)	Pérdida abrasión (g)	Tan δ @0°C	Tan δ @ 60°C
control 416	60.3	5.67	0.117	0.188	0.094
control 417	60.0	4.67	0.112	0.202	0.104
control 418	59.3	4.23	0.125	0.204	0.105
control 419	57.5	3.22	0.122	0.218	0.117
control 420	60.0	4.23	0.131	0.204	0.099
control 421	58.8	3.84	0.127	0.206	0.105
control 422	59.8	3.98	0.126	0.210	0.106
control 423	56.8	3.85	0.12	0.213	0.117
control 424	58.3	4.54	0.131	0.200	0.104
control 425	58.8	3.65	0.129	0.207	0.100
control 426	58.0	3.07	0.134	0.211	0.110
control 427	58.9	3.25	0.126	0.217	0.115
divulgación 23	57.3	0.91	0.1642	0.204	0.124

Ejemplos de adición: Muestras curadas

- 5 Un cierto número de las muestras de lote maestro descritas anteriormente, incluyendo tanto muestras de la divulgación seleccionadas como las correspondientes muestras de control, fueron curadas y probadas. Específicamente, las muestras fueron mezcladas con la Etapa II en la Tabla 8, anteriormente, utilizando la formulación de la Tabla 9, para producir un compuesto final. El compuesto final en cada fase fue curado entonces en un molde utilizando técnicas estándar a aproximadamente 150°C hasta que se alcanzó un curado sustancialmente
- 10 completo. Las características de comportamiento de las muestras curadas fueron determinadas midiendo sus respectivas ratas de crecimiento de fractura de acuerdo con las técnicas de medición definidas anteriormente, esto es, utilizando una máquina de flexionamiento rotatorio según ASTM D3629-94. La máquina de flexionamiento tipo rotatorio utilizada para medir el crecimiento de la fractura está disponible comercialmente y es bien conocida. Se discute, por ejemplo, en los Proceedings of the International Rubber Conference, 1995 (Kobe, Japan), Paper No. 27A - 6 (p. 472 - 475). Los compuestos fueron probados a 100°C y a un ángulo de flexión de 45°. Se acepta
- 15 generalmente por las personas experimentadas en la técnica que la rata de crecimiento de fractura en tales compuestos es afectada por el peso molecular de la goma natural y la calidad de dispersión del negro de carbón, esto es, por los valores MW_{sol} y D (%) de los compuestos. Un MW_{sol} más alto y un D (%) más bajo se correlacionan bien con la rata de crecimiento de fractura reducida. La rata de crecimiento de fractura y otra información para las muestras de divulgación números 9, 10 y 16 se presentan en la Tabla 33 más abajo. Los correspondientes
- 20 resultados de prueba para las correspondientes muestras de control se presentan en la Tabla 34 más adelante, agrupados según la selección del negro de carbón. También se midió Tan δ_{max} @ 60°C para las muestras de la divulgación números. 24 - 32 y para las correspondientes muestras de control. Los valores Tan δ_{max} @ 60°C para las muestras de la divulgación se presentan en la Tabla 35 más abajo. Los resultados de pruebas correspondientes para las muestras de control se presentan en la Tabla 36 más adelante.
- 25 Las muestras de control No. 444 - 450 mostradas en la Tabla 36 se hicieron de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente para el código de muestra de control M2D1 utilizando goma natural RSS1. Todas usaron negro de carbón N234 a nivel de carga (phr) mostrado en la Tabla 36, junto con 5 phr de aceite extensor.

ES 2 383 959 T3

Tabla 33 Ratas de crecimiento de fractura de muestras de la divulgación

Muestra de invención No.	CB/ Carga/Aceite	Mwsol(K)	CGR(cm/millón de ciclos)
9	N 3 26/ 55/0	6 66	0.77
10	R 6 60/ 55/0	6 78	0.69
16	N 2 34/ 55/0	5 00	0.88

Tabla 34 Rata de crecimiento de fractura de muestras de control

Código	N234/55phr/0			Código	N326/ 35phr/ 0		
	RSS1				RSS1		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	CGR (cm/millón de ciclos)		Muestra No.	Mw _{sol} (K)	CGR (cm/millón de ciclos)
M1D1	273	585	2.14	M1D1	145	550	2.84
M1D2	274	669	1.84	M1D2	146	636	2.52
M1D3	275	759	1.70	M1D3	147	650	2.03
M1D4	275	896	1.21	M1D4	148	724	1.83
M2D1	277	580	2.22	M2D1	149	517	3.39
M2D2	278	602	2.40	M2D2	150	572	2.77
M2D3	279	631	2.00	M2D3	151	613	2.61
M2D4	280	667	1.81	M2D4	152	696	2.79
M3D1	281	457	3.10	M3D1	153	489	3.12
M3D2	282	476	2.33	M3D2	154	521	3.35
M3D3	283	493	2.41	M3D3	155	504	3.83
M3D4	384	495	1.99	M3D4	156	538	3.55
M4D1	285	372	2.99	M4D1	157	415	3.02
M4D2	256	382	2.55	M4D2	158	447	3,81
M4D3	287	381	2.93	M4D3	159	488	3.23
M4D4	288	403	2.39	M4D4	160	469	3.19

(continuación)

Código	Regal 660/55phr/0			Código	Regal 660/55phr/0		
	RSS1				RSS1		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	CGR (cm/millón de ciclos)		Muestra No.	Mw _{sol} (K)	CGR (cm/millón de ciclos)
M1D1	177	674		M3D1	185	473	4.59
M1D2	178	792	2.34	M3D2	186	506	4.06
M1D3	179	891	2.78	M3D3	187	562	3.53
M1D4	180	676	2.98	M3D4	188	559	3.79
M2D1	181	598	3.41	M4D1	189	401	3.71
M2D2	182	602	3.11	M4D2	190	426	4.14
M2D3	183	697	3.15	M4D3	191	466	
M2D4	184	659	3.11	M404	192	449	4.78

Tabla 35 Tan a 60°C para muestras de la divulgación

Muestra de la Invención No.	Carga de N234/aceite (phr)	Mw _{sol} (K)	Max. Tan δ@60°C
24	48/5	569	0.169
25	53/5	485	0.176
26	58/5	447	0.191
27	63/5	403	0.219
28	68/5	378	0.227
29	49/5	618	0.159
30	54/5	482	0.171
31	63/5	390	0.228
32	65/5	325	0.224

Tabla 36 Tan δ a 60°C para Muestras de Control

Muestra No.	MW (K)	D(%)	Carga de N234/Aceite (phr)	Max. Tan D(@60C)
444	428	0.25	37/5	0.154
445	409	0.37	42/5	0.170
446	379	0.42	46/5	0.179
447	361	0.58	51/5	0.195
448	366	0.27	53/5	0.212
449	290	0.39	58/5	0.215
450	296	0.64	63/5	0.245

5 Puede verse a partir de una comparación de las Tablas 33 y 34 que la tasa de crecimiento de fractura inferior se alcanza ventajosamente en las muestras de la divulgación, en comparación con las muestras de control. Una tasa de crecimiento de fracturas más bajas se correlaciona con una buena durabilidad y características relacionadas para numerosas aplicaciones, incluyendo aplicaciones en neumáticos y similares. Además, puede verse a partir de una comparación de las Tablas 35 y 36 que los mejores valores de Tan δ_{max} se logran en las muestras de la invención, esto es, valores que son inferiores a los valores de la muestra de control. De acuerdo con lo anterior, se alcanza un rendimiento mejorado en las muestras de la divulgación para numerosas aplicaciones de producto incluyendo, por ejemplo, aplicaciones en neumáticos y similares que requieren una baja histéresis para una resistencia al rodamiento correspondientemente baja.

15 Las características de comportamiento ventajosas para las composiciones elastoméricas de la divulgación se ejemplifican por la tasa de crecimiento de ruptura de la muestra de la divulgación No. 16 que comprende negro de carbón N234 y los resultados de pruebas correspondientes para las muestras de control Nos. 273 a 288 mostradas gráficamente en la Figura 22. Específicamente, la Figura 22 demuestra claramente una correlación entre MW_{sol} y la tasa de crecimiento de fractura para las muestras de control, así como el impacto ventajoso de una excelente macrodispersión en las composiciones elastoméricas de la divulgación. Debe entenderse que los valores MW_{sol} de las Figuras 22 - 24 y en las Tablas 33 - 36 son para materiales de lote maestro antes del curado. Se entiende que el peso molecular del material curado se correlaciona bien con el valor MW_{sol} de el lote maestro no curado. La tasa de crecimiento de fracturas de las muestras de control en un rango de MW_{sol} de aproximadamente 0.25×10^6 hasta 0.6×10^6 se ve que encaja bien a lo largo de una correlación de línea recta con MW_{sol} . En contraste, la muestra de la divulgación No. 16 con MW_{sol} de 0.5×10^6 tiene una tasa de crecimiento de la fractura significativamente mejor (esto es, inferior) que cualquiera de las correspondientes muestras de control, debido a la mejor macrodispersión D (%) de la muestra de la divulgación. Esto se establece adicionalmente mediante la presentación similar en la Figura 23, donde la tasa de crecimiento de la fractura de la muestra de la divulgación No. 9 que comprende negro de carbón N326 se ve significativamente inferior que cualquiera de las correspondientes muestras de control Nos. 145 a 160, y está bien por debajo de la línea de correlación. De la misma forma en la Figura 24 la excelente macrodispersión de la muestra de la divulgación No. 10 se ve que da como resultado de nuevo un valor de crecimiento de fractura que cae bastante por debajo de la línea de correlación entre la tasa de crecimiento de fractura y el MW_{sol} establecido por las correspondientes muestras de control Nos. 177 a 192. En la Figura 25, se muestra que gráficamente que es mejor la máxima tan δ a 60°C, esto es inferior, para las muestras de la divulgación Nos. 24 a 28 y las muestras de la divulgación Nos. 29 a 32 que para las correspondientes muestras de control Nos. 444 a 450.

35 Los resultados de crecimiento de fractura superiores discutidos anteriormente para las composiciones elastoméricas de la divulgación no solamente demuestran ventajosas propiedades frente a la fatiga, sino que también indican propiedades de fractura ventajosas, tales como una excelente resistencia al desgarramiento y al corte y separación. Los resultados de histéresis superiores discutidos anteriormente para las composiciones elastoméricas de esta invención no solamente demuestran una resistencia ventajosamente baja al rodamiento (y correspondientemente una economía más alta de combustible) para aplicaciones en neumáticos de vehículos a motor, sino que también indica una mejora ventajosa en las propiedades de comportamiento relacionadas, tales como generación reducida de calor. Una o más de estas propiedades superiores, fatiga y resistencia a la fractura, baja histéresis, baja generación de calor, etc., producen composiciones elastoméricas de la divulgación bien apropiadas para uso en aplicaciones comerciales tales como aplicaciones en neumáticos y en productos de goma industriales. Con respecto

a las aplicaciones en neumáticos, diversas realizaciones preferidas de la divulgación son particularmente bien adecuadas para su uso como: rodamiento de neumáticos, especialmente rodamiento para neumáticos radiales y de desplazamiento para camiones, neumáticos *off-the-road* ("OTR"), neumáticos para aviones y similares; subrodamientos; coraza de alambre; paredes laterales; cojines de goma para neumáticos reencauchados; y similares aplicaciones en neumáticos. Las características de comportamiento superiores alcanzadas por diversas realizaciones preferidas de la divulgación pueden proveer una durabilidad mejorada para los neumáticos, una vida de rodamiento y una vida de estructura, mejor economía de combustible para el vehículo a motor y otras ventajas. Con respecto a los productos de goma industrial, diversas realizaciones preferidas de la divulgación son particularmente bien apropiadas para uso como: montajes para motores, hidromontajes, soportes de puente y aisladores sísmicos, rodaduras o rodamientos para tanques, cintas para minería y aplicaciones en productos similares. Las características de comportamiento superior alcanzadas por las diversas realizaciones preferidas de la divulgación pueden proveer una vida mejorada frente a la fatiga, durabilidad y otras ventajas para tales aplicaciones de producto.

Las Figuras 26 - 29 son representaciones gráficas de la morfología del negro de carbón, estructura (DBPA) y área superficial (CTAB), que corresponden en general a la Figura 8. La región morfológica en negro de carbón 261 en la Figura 26 incluye negros de carbón que actualmente están en uso comercial para aplicaciones para rodamientos de neumáticos OTR. La flecha 262 indica la dirección en la cual la región 261 puede extenderse ventajosamente de acuerdo con la presente invención. Las características de comportamiento tales como resistencia al corte y separación, resistencia al crecimiento de fracturas y resistencia al desgarre se entiende que se mejoran en general en la dirección de la flecha de tendencia 262, sin embargo, en el pasado, la degradación de desprendimiento de éstas y otras características debidas a peso molecular reducido de la goma natural y/o una macrodispersión más pobre resultante del uso de tales áreas superficiales más altas, al uso de tales negros de carbón de áreas superficiales más altas de estructura inferior. Las composiciones elastoméricas de la presente divulgación pueden emplear negro de carbón de estructura más baja, de área superficial más alta, indicado por la flecha de tendencia 262 para alcanzar materiales OTR significativamente mejorados a la vista de sus excelentes macrodispersión y MW_{sol} .

De la misma forma, la región de morfología 271 del negro de carbón en la Figura 27 incluye negros de carbón actualmente en uso comercial para aplicaciones en rodamientos de neumáticos para camiones y autobuses (T/B). La Flecha 272 indica la dirección en la cual la región 271 puede ser extendida ventajosamente de acuerdo con la presente invención. Las características de comportamiento, tales como resistencia al desgaste, se entiende que mejoran en general en la dirección de la flecha de tendencia 272, sin embargo, en el pasado, para controlar la degradación de estas y otras características debido a un peso molecular reducido de la goma y/o una macrodispersión más pobre resultante del uso de tales negros de carbón de área superficie más alta. Las composiciones elastoméricas de la presente divulgación pueden emplear tales negros de carbón de área superficial más alta indicados por la flecha de tendencia 272 para alcanzar materiales de rodamiento T/B mejorados, a la vista de sus excelentes macrodispersión y MW_{sol} .

De la misma forma, las regiones de morfología 281 y 283 de negro de carbón en la Figura 28 muestran negros de carbón actualmente en uso comercial para bases de rodamiento y bases para neumáticos para coches de pasajeros (PC), respectivamente. Las flechas de tendencia 282 y 284 indican la dirección en la cual las regiones 281 y 283, respectivamente, pueden extenderse ventajosamente de acuerdo con la presente invención. Las características de comportamiento tales como la generación de calor (HBU) y resistencia al rodamiento se entiende que mejoran para la base de rodamiento en la dirección de la flecha de tendencia 282, sin embargo, en el pasado, para disminuir la degradación de estas y otras características debido al peso molecular reducido de la goma y/o a la macrodispersión más pobre resultante del uso de tales negros de carbón de área superficial más alta y estructura más baja. De la misma forma, las características de comportamiento tales como la resistencia en rodamiento se entiende que mejoran el rodamiento en PC en la dirección de la flecha de tendencia 284, sin embargo, en el pasado, para controlar la degradación de estas y otras características debida al peso molecular reducido de la goma y/o a una macrodispersión más pobre resultante del uso de negros de carbón con áreas superficiales más altas y estructuras más bajas. Las composiciones elastoméricas de la presente divulgación pueden emplear negros de carbón de áreas superficiales más altas y estructuras más bajas indicadas por las flechas 282 y 284 para alcanzar una base de rodamiento mejorada y una base de rodamiento para PC, respectivamente, a la vista de la excelente macrodispersión y la conservación óptima del peso molecular alto en tales composiciones elastoméricas.

De la misma forma, las regiones de morfología 291, 293 y 294 de negro de carbón en la Figura 29 muestran negros de carbón actualmente en uso comercial para paredes laterales, ápices y aplicaciones en neumáticos con cinturón de acero, respectivamente. Las flechas de tendencia 292 y 295 indican la dirección en la cual la región 291 y la 294, respectivamente, pueden extenderse ventajosamente de acuerdo con la presente invención. Las características de comportamiento tales como la generación de calor (HBU) y la vida frente a la fatiga se entiende que mejoran para paredes laterales en la dirección de la flecha de tendencia 292, sin embargo, en el pasado, para controlar la degradación de estas y otras características debidas al peso molecular de la goma y/o a la macrodispersión más pobre resultante del uso de tales negros de carbón de estructura reducida. Sin embargo, las características de comportamiento tales como generación de calor, procesamiento y adhesión del alambre se entiende que mejoran

5 para materiales elastoméricos con cinturón de acero en la dirección de la flecha de tendencia 295, sin embargo, en el pasado, para controlar la degradación de estas y otras características debidas al peso molecular reducido de la goma y/o a la macrodispersión más pobre resultante del uso de tales negros de carbón de área superficial más alta, de estructura más baja. Las composiciones elastoméricas de la presente divulgación pueden emplear negros de carbón de área superficial más alta y/o estructura más baja como se indica mediante las flechas 292 y 295 para lograr materiales para paredes laterales y gomas con cinturón de acero mejoradas, respectivamente, a la vista de las excelentes macrodispersión y preservación opcional del alto peso molecular en tales composiciones elastoméricas.

Ejemplos adicionales: realización preferida y muestras de control que comprenden otros agentes de relleno

10 Se prepararon muestras adicionales de composiciones elastoméricas de acuerdo con ciertas realizaciones preferidas de la presente divulgación, y muestras de control correspondientes. Un primer grupo de estas emplearon un agente de relleno agregado de fases múltiples del tipo denominado anteriormente como negro de carbón tratado con silicio.

15 Específicamente, las muestras de la divulgación número 33 - 34 emplearon negro de carbón tratado con silicio ECOBLACK® comercialmente disponible en Cabot Corporation (Billerica Massachusetts). Tal agente de relleno ECOBLACK® tiene propiedades morfológicas, esto es, estructura y área superficial, similares a las del negro de carbón N234. La muestra número 33 empleó agente de relleno ECOBLACK® de 45 phr y no empleó aceite extensor. La muestra número 34 empleó agente de relleno ECOBLACK® de 68 phr y no empleó aceite extensor. Los usos típicos para agentes de relleno y aceites extensores para diversas aplicaciones de productos se muestran en la
 20 Tabla 37, para composiciones elastoméricas de la divulgación que comprenden goma natural y una mezcla de negro de carbón y agente de relleno de sílica. Debe entenderse que el uso del agente de relleno de sílica en las composiciones mostradas en la Tabla 37 reemplazaría típicamente una cantidad similar del agente de relleno de negro de carbón.

Tabla 37 Formulaciones típicas NR para aplicaciones en neumáticos

Aplicación	Tipo de negro de carbón	Carga de negro de carbón	Carga de aceite	Carga de sílica
Rodamientos para camión/autobús	N110,N115,N121,N134,N220,N299	40 - 60 phr	0 -20 phr	0 -10 phr
Rodamiento OTR	N110,N115,N220,N231	45 - 55 phr	5 - 10 phr	5 -20 phr
Recubrimiento en acero	N326	50 - 75 phr	0 -5 phr	0 -20 phr
Base para rodamiento camión/autobús	N330,N550	40 - 60 phr	0 - 20 phr	
Cubierta de carcasa	N328,N330,N550	40 - 60 phr	5 - 30 phr	
Pared lateral	N330,N351,N550	30 - 60 phr	5 - 30 phr	

25

(continuación)

Aplicación	Tipo de negro de carbón	Carga de negro de carbón	Carga de aceite	Carga de sílica
Ápice	N326,N330,N351	50 - 90 phr	0 - 20 phr	
Rodamiento LRR PC	N234,N299,N339,N343,N347,N351	40 - 60 phr	0 - 30 phr	

5 Un segundo grupo de muestras empleó una combinación o mezcla de sílica y negro de carbón. En realizaciones de la presente divulgación que emplean una combinación de agentes de relleno de negro de carbón y sílica, se prefiere generalmente que se usen en proporciones en peso de al menos aproximadamente 60:40. Esto es, el negro de carbón comprende preferiblemente al menos 60% en peso del agente de relleno para alcanzar una buena coagulación del elastómero y reducir o eliminar la reaglomeración de la sílica en el lote maestro. En particular, en los ejemplos número 35 - 38, como se muestra en la Tabla 40, se utiliza negro de carbón junto con agente de relleno de SiO₂ en partículas HiSil® 233 disponible de PPG industries (Pittsburgh, Penssylvania, Estados Unidos), que tiene un área superficial BET de 150 m²/g, área superficial DBPA de 190 milésimas/100 g, pH de 7 y un tamaño de partículas primarias de 19 nanómetros.

10 Todas las muestras de la invención, esto es las muestras de la divulgación adicionales números 33 - 38 fueron preparadas de acuerdo con los procedimientos y aparatos utilizados para las muestras de la divulgación 1 - 32, como se describe anteriormente. Los detalles de proceso y aparato para cada una de las muestras de divulgación números 33 - 38 se dan en la Tabla 38, más abajo. El látex de campo o el concentrado empleado en las muestras números 33 - 38, según sea el caso, son los mismos como se describió anteriormente con referencia a la Tabla 24. Será evidente que los datos en la Tabla 38 son paralelos a los provistos en la Tabla 25 anteriormente, para las muestras de la divulgación números 1 - 32. El agente de relleno de negro de carbón "CRX2000" que aparece en la Tabla 38 es el negro de carbón tratado con silicio ECOBLACK® descrito anteriormente.

20 Tabla 38 Detalles de producción de muestras

Muestra No.	Composición elastomérica Cabot				Punta de boquilla para pasta		Pasta CB Concentrado CB (% en peso)	
	Tipo de látex	Negro de carbón		Carga de HiSil 233 (phr)	Carga de aceite (phr)	Diámetro (pulgada)		Longitud cobertura (pulgadas)
		Tipo	Carga (phr)					
33	Látex de campo	CRX200	46	0	0	0.020	0.5	14.5
34	Látex de campo	CRX200	58	0	0	0.020	0.5	14.5
35	Látex de campo	N220	43	10	5	0.025	0.5	13.9
38	Látex de campo	N234	41	9	0	0.020	0.5	13.5
37	Látex de campo	N234	31	20	0	0.020	0.5	14.0
38	Concentrado de látex	STERUNG 6740	28	20	0	0.020	0.5	15.5

ES 2 383 959 T3

(continuación)

Muestra No.	Zona de coagulación							
	1ª porción		2ª porción		3ª porción		4ª porción	
	Diámetro (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Diámetro (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Diámetro (pulgadas)	Longitud (pulgadas)	Diámetro (pulgadas)	Longitud (pulgadas)
33	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
34	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
35	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
36	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
37	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
38	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
Muestra No.	Zona de mezcla						Microfluidizador	
	Rata de flujo de pasta lb/min	Velocidad de pasta (pie/segundo)	Antioxidante		Rata de flujo de látex (lbs/min)	Velocidad de látex (pies/segundo)	Presión de entrada (psi)	Presión de salida (psi)
			TNPP (phr)	Santoflex (phr)				
33	6.2	710	0.3	0.4	campo	7.4	10.7	17000
34	6.2	710	0.3	0.4	campo	5.8	8.3	17000
35	5.2	380	0.3	0.4	campo	4.9	7.1	14500
36	5.0	576	0.3	0.4	campo	4.3	6.2	10000
37	4.6	550	0.3	0.4	campo	4.1	5.9	9500
38	5.1	580	0.3	0.4	Conc	2.2	3.2	9000
Muestra No.	Presión en punta de boquilla de pasta	Desaguado		Secado y enfriamiento		Tipo de mezclador	Rata de producción (lb/hr)	Muestra de invención No.
		Humedad inicial de grumo (%)	Humedad final de grumo (%)	Temperatura de producto (°F)	Humedad de producto (%)			
33	-	77.5	>8.0	435	0.2	Bloque T	66	33
34	-	78.0	1.6	470	0.3	Bloque T	52	34
35	1650	77.9	>4.0	360	0.4	Bloque T	64	35
36	3000	79.2	1.0	475	0.5	Bloque T	39	36
37	2930	78.9	12.3	435	0.4	Bloque T	34	37
38	2600	69.7	4.2	455	0.2	Bloque T	46	38

5 Las muestras de control 451-498 fueron preparadas de acuerdo con los procedimientos y aparato descritos anteriormente para la muestras de control 1-450. El código de procesamiento (véase Tabla 13 anteriormente), la carga de agente de relleno, goma, MW_{sol} y la macrodispersión para los lotes maestros 451-466 se definen más abajo en la Tabla 39. El código de procesamiento, la carga de agente de relleno, goma, MW_{sol} y los valores de macrodispersión para las muestras de la divulgación números 33-38 (junto con el agente de relleno y las cargas de aceite para referencia conveniente) se muestran en la Tabla 40. Se verá a partir de la Tabla 39 que las muestras de control 451-466 corresponden en composición a las muestras de la divulgación números 33 y 34. De la misma forma, las muestras de control números 467-498 corresponden a las muestras de la divulgación números 35-38

Tabla 39

Código	CRX 2000/44/0			CRX 2000/58/0		
	RSS1			RSS1		
	Muestra No.	MW_{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	MW_{sol} (K)	D(%)
M2	909			909		
M3	590			590		
M2D1	451	461	3.48	459	333	6.61
M2D2	452	474	3.68	460	392	5.71
M2D3	453	489	7.17	461	388	9.48
M2D4	454	515	6.28	452	394	8.05
M3D1	455	393	2.89	463	280	2.23
M3D2	456	422	2.87	464	298	2.13
M3D3	457	435	4.15	465	350	4.05
M3D4	458	449	3.23	468	379	7.22

10

Tabla 40 Peso molecular de Sol y área no dispersada de muestras

Muestra No.	CB/Carga/Aceite	MW_{sol} (K)	D(%)
33	CRX 2000/44/0	380	0.18
34	CRX 2000/58/0	448	0.10
35	N220/Hilsil 233/43/10/5	500	0.14
36	N234/Hilsil 233/40/10/0	490	0.36
37	N234/Hilsil 233/30/20/0	399	0.23
38	STERLING 6740/Hilsil 233/30/20/0	354	0.39

Tabla 41

Código	N220/HilsII Z33/43/10/5			N234/niIsII 233/10/10/0		
	RSS1			RSS1		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)
M2		803			809	
M3		601			590	
M2D1	457	493	1.51	475	443	8.74
M2D2	468	537	2.61	476	517	10.9
M2D3	469	523	2.82	477	569	12.5
M2D4	470	615	2.95	476	592	8.25
M3D1	471	417	0.95	479	358	6.85
M3D2	472	438	1.40	480	420	13.8
M3D3	473	433	2.15	481	518	13.9
M3D4	474	485	2.22	482	447	7.25
Código	N234/HilsII 233/30/20/0			STERLING 6740/HilsII 233/30/20/0		
	RSS1			RSS1		
	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)	Muestra No.	Mw _{sol} (K)	D(%)
M2		909			909	
M3		590			590	
M2D1	483	394	4.37	491	430	3.77
M2D2	484	507	5.66	492	488	4.39
M2D3	485	526	4.7	493	517	5.37
M2D4	486	568	5.94	494	563	4.66

(continuación)

Code	N234/HilsII 233/30/20/0			STERLING 6740/HilsII 233/30/20/0		
	RSS1			RSS1		
	Muestra No.	Mwsol (K)	D(%)	Muestra No.	Mwsol (K)	D(%)
M3D1	487	377	8.39	495	375	3.5
M3D2	488	363	4.49	496	380	2.73
M3D3	489	376	5.07	497	419	2.72
M3D4	490	432	5.26	498	448	3.29

5 La excelente dispersión del negro de carbón en los lotes maestros de las muestras de la divulgación 33-38 está demostrada por comparación de los valores de la calidad de macrodispersión y MW_{sol} mostrados en las Tablas 39-41. Las muestras de la divulgación números 33-34 hechas con negro de carbón tratado con silicio ECOBLACK®, y las correspondientes muestras de control se comparan en la gráfica semilogarítmica de la Figura 30. Se observa una excelente dispersión de negro de carbón en la Figura 30 para las muestras de la divulgación, que representan realizaciones preferidas de las composiciones elastoméricas de acuerdo con la presente divulgación. Las muestras de la divulgación ventajosamente están por debajo de la línea 301 en la Figura 30, mientras que todas las muestras de control tienen una dispersión más pobre, estando por encima de la línea 301. En efecto, las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 30 caen por debajo de un valor D (%) de 0.2% incluso con un valor de MW_{sol} que excede ventajosamente 0.4×10^6 . Los datos mostrados en la Figura 30 revelan claramente que la calidad de la macrodispersión de las composiciones elastoméricas divulgadas aquí, que comprenden negro de carbón tratado con silicio es significativamente superior a lo que se puede lograr utilizando ingredientes comparables en métodos de mezcla en seco anteriores. Los valores de macrodispersión para las composiciones elastoméricas de la invención mostrados en la Figura 30 están descritos por las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 1.0\% \quad (25)$$

cuando MW_{sol} es menor de 0.4×10^6 ; y

$$\log(D) < \log(1.0) + 2.0 \times [MW_{sol} - (0.4 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (26)$$

20 cuando $0.4 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

25 Se reconocerá que D (%) es el porcentaje de área no dispersa medido para defectos superiores a 10 micrones y 1% es el umbral de la calidad de macrodispersión para los lotes maestros de acuerdo con estas realizaciones preferidas de la presente divulgación. Esto es, ninguno de los lotes maestros triturados en seco alcanzaron una calidad de macrodispersión de 1.0% o mejor con ningún MW_{sol} aún después de mezclar suficientemente en seco para degradar el MW_{sol} por debajo 0.4×10^6 . Las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 30 caen bien por debajo del umbral. Puede verse que las composiciones elastoméricas de la divulgación que comprenden negro de carbón tratado con silicio proveen un balance hasta ahora no alcanzado entre la calidad de la macrodispersión y el MW_{sol} .

30 Las muestras de la divulgación números 35-38 que comprenden negro de carbón mezclado con agente de relleno de sílica y las correspondientes muestras de control se comparan en la gráfica semilogarítmica de la Figura 31. Específicamente, la Figura 31 muestra los valores de macrodispersión y los valores de MW_{sol} de las muestras de la divulgación números 35-38 y las correspondientes muestras de control números 467-498. Se observa una excelente dispersión del negro de carbono en la Figura 31 para las muestras de la divulgación, que representan una realización preferida de las composiciones elastoméricas de acuerdo con la presente divulgación. Las muestras de la divulgación ventajosamente están por debajo de la línea 311 en la Figura 31, mientras que todas las muestras de control tienen una dispersión más pobre, estando por encima de la línea 311. En efecto, todas las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 31 caen por debajo de un valor D (%) de 0.4%. Los datos mostrados en la Figura

31 revelan claramente que la calidad de la macrodispersión de las composiciones elastoméricas, divulgadas aquí, que comprenden mezclas de negro de carbón/silica sobre un rango de valores de MW_{sol} , es significativamente superior a lo que se puede obtener utilizando ingredientes comparables en métodos de mezcla por trituración en seco anteriores. Los valores de macrodispersión de las composiciones elastoméricas de la invención mostrados en la Figura 31 están descritos por las siguientes ecuaciones:

$$D(\%) < 0.8\% \quad (27)$$

cuando MW_{sol} es menor de 0.5×10^6 ; y

$$\log(D) < \log(0.8) + 2.2 \times [MW_{sol} - (0.5 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (28)$$

cuando $0.5 \times 10^6 < MW_{sol} < 1.1 \times 10^6$.

10 Se reconocerá que D (%) es el porcentaje de área no dispersa medido para efectos superiores a 10 micrones y 0.8% es el umbral de calidad de macrodispersión para lotes maestros de acuerdo con estas realizaciones preferidas de la presente divulgación. Esto es, ninguno de los lotes maestros triturados en seco alcanzaron una calidad de macrodispersión de 0.8% o mejor con ningún MW_{sol} incluso después de mezclar suficientemente para degradar el MW_{sol} por debajo de 0.4×10^6 . Las realizaciones preferidas mostradas en la Figura 31 caen bien por debajo del umbral de valor de macrodispersión de 0.8%, e incluso por debajo de 4%. Puede verse que las composiciones elastoméricas de la divulgación que comprenden agente de relleno en mezcla de negro de carbón/silica proporcionan un balance hasta ahora no alcanzado entre la calidad de la macrodispersión y el MW_{sol} .

Ejemplos adicionales relativos a la producción de la mezcla de composición elastomérica que están de acuerdo a o con la invención.

20 Las mezclas de composiciones elastoméricas fueron preparadas de acuerdo con la presente divulgación y comparadas con mezclas correspondientes hechas utilizando técnicas de mezcla seco/seco conocidas anteriores, tal como se describe ahora. Las mezclas de composición elastomérica fueron preparadas con muestras de composiciones elastoméricas denominadas más abajo como "CEC" o lotes maestros "CEC".

25 Los lotes maestros CEC fueron hechos utilizando goma natural de látex de campo y negro de carbón Vulcan 7H (negro de carbón ASTM N234) como sigue:

30 Preparación de composición elastomérica (etapa de mezcla en húmedo). El lote maestro elastomérico fue producido de acuerdo con la presente divulgación. Específicamente, se produjo un lote elastomérico que comprende el látex de campo de goma natural estándar de Malaysia con 71 phr de agente de relleno consistente de negro carbón de grado comercial N234 disponible en Cabot Corporation. La formulación de la composición (excluyendo los aditivos para látex ordinarios menores) se presenta en la tabla 7 a continuación.

Tabla 7A Formulación de lote maestro

Ingrediente	Partes en peso
Goma	100
Negro de carbón	71.
Santoflex 134 (antioxidante)	0.4
TNPP (antioxidante)	0.3
Total	171.7

35 El aparato de producción del lote maestro elastomérico fue sustancialmente idéntico al aparato descrito anteriormente con referencia a las Figuras 1, 3 y 7 de los dibujos. La punta de boquilla para pasta (véase referencia número 167 en la Figura 7) fue de 0.18 pulgadas de diámetro y una cobertura (véase referencia número 168 en la Figura 7) que tiene una longitud axial de 0.2 pulgadas. La zona de coagulación (véase número 53 en la Figura 3)

- incluyó una primera porción de un diámetro de 0.188 pulgadas y aproximadamente 0.985 pulgadas de longitud axial (estando parcialmente dentro de la cabeza de mezcla y parcialmente dentro del extensor sellado al mismo); una segunda porción de 0.266 pulgadas de diámetro y 1.6 pulgadas de longitud axial; una tercera porción de 0.376 pulgadas de diámetro y 2.256 pulgadas de longitud axial; y una cuarta porción de 0.532 pulgadas de diámetro y 3.190 pulgadas de longitud axial. Además, hay interconexiones axiales cortas regulares entre las porciones antedichas. La preparación del lote maestro se describe en mayor detalle inmediatamente a continuación.
- 5
1. Preparación de pasta de negro de carbón. Las bolsas de negro de carbón fueron mezcladas con agua desionizada en un tanque para pasta de negro de carbón y equipado con un agitador. El agitador rompió las pellas en fragmentos y se formó una pasta cruda con 15.1% de negro de carbón. La pasta cruda fue recirculada utilizando un triturador de tubería. Durante la operación, esta pasta fue bombeada continuamente mediante una bomba de diafragma de aire hacia un molino coloidal para una dispersión inicial. La pasta fue alimentada entonces mediante una bomba de cavidad en avance hacia un homogenizador, específicamente, un Microfluidizer Modelo M210 de Microfluidics International Corporation para presurizar y desgarrar, con el fin de producir una pasta finamente triturada. La rata de flujo de la pasta desde el microfluidizador hacia la zona de mezcla fue definida por la velocidad del microfluidizador, actuando el microfluidizador como una bomba de desplazamiento positivo de alta presión. La rata de flujo de la pasta fue monitoreada con un medidor de flujo de masa Micromotion®. La pasta de negro de carbón fue alimentada al microfluidizador a una presión de aproximadamente 250 psig y la presión de salida fue establecida a 7500 psig a un conjunto acumulado a aproximadamente 1200 psig de presión de salida, de tal forma que la pasta fue introducida como un chorro en la zona de mezcla y a una rata de flujo de aproximadamente 3.6 libras/minuto y a una velocidad de aproximadamente 500 pies por segundo.
 2. Suministro de látex. El látex fue cargado a un tanque, específicamente un tanque de alimentación de 55 galones. La emulsión antioxidante fue agregada al látex antes de la carga. Los antioxidantes agregados consistían de 0.3 phr de tris nonil fenil fosfito (TNPP) y 0.4 phr de Santoplex® 134 (mezcla de alquil-aril p-fenilén diamina). Cada uno de los antioxidantes fue preparado como una emulsión al 40% en peso utilizando 4 partes de oleato de potasio por 100 partes de antioxidante junto con hidróxido de potasio para ajustar la emulsión a un pH de aproximadamente 10. Se utiliza una bomba peristáltica para mover el látex desde el tanque de alimentación hacia la zona de mezcla del reactor de coagulación. La rata de flujo del látex fue de 3.2 a 3.3 libras/minuto y aproximadamente 4.8 pies por segundo, y fue medido con un medidor de flujo de masa Endress +Hauser (Greenwood, Indiana, Estados Unidos). La carga de negro de carbón deseada de 71 phr fue obtenida manteniendo una relación apropiada de la rata de alimentación de látex y la rata de alimentación de pasta de negro de carbón.
 3. Mezcla de negro de carbón y látex. La pasta de negro de carbón y el látex fueron mezclados arrastrando el látex hacia la pasta de negro de carbón. Durante el arrastre, el negro de carbón fue mezclado íntimamente en el látex y la mezcla coaguló. Del reactor salieron "gusanos" de coagulo suaves, húmedos esponjosos.
 4. Desaguado. El grumo húmedo descargado del reactor de coagulación tenía aproximadamente 80% de agua. El grumo húmedo fue desaguado hasta aproximadamente 11 a 13% de humedad con un extrusor de desaguado (The French Oil Mill Machinery Company; 3½ pulgadas de diámetro). En el extrusor, el grumo húmedo fue comprimido y se exprimió el agua desde el grumo a través de un barril con ranuras del extrusor.
 5. Secado y enfriamiento. El grumo desaguado fue depositado en un segundo extrusor donde de nuevo fue comprimido y calentado. El agua fue eliminada por expulsión del grumo a través de la placa de molde del extrusor. La temperatura de salida del producto fue aproximadamente 280°F a 310°F y el contenido de humedad fue aproximadamente 3.0 a 4.0% en peso. El grumo caliente, seco fue enfriado rápidamente (aproximadamente 20 segundos) hasta aproximadamente 100°F mediante un transportador con vibración por aire forzado. El grumo parcialmente húmedo fue secado completamente a menos de 0.5 % en peso en un horno de convección de aire forzado (Aeroglide, Raleigh, Carolina del Norte) a una temperatura de 200°F - 240°F.
- 45 Etapa de mezcla en seco. En los siguientes ejemplos las dos etapas de "mezcla en seco" del método seco/seco utilizado más abajo para comparación y propósitos de control, y la etapa "mezcla en seco" del método húmedo/seco de la presente divulgación se llevaron a cabo en un mezclador Farell BR Banbury.
- La referencia en los siguientes procedimientos y en los siguientes ejemplos a "lote maestro de goma natural" se refiere al producto de la primera etapa de mezcla en seco. El término goma natural triturada se refiere al producto de la "condición de trituración de goma natural" definida más abajo. El término NR se refiere a goma natural. El término CB se refiere a negro de carbón. En todos los casos, el negro de carbón es negro de carbón N234. Las formulaciones completas para las etapas de mezcla en húmedo y en seco se proporcionan en la tabla de formulación inmediatamente a continuación.
- 55 Puede verse a partir de los ejemplos que siguen las excelentes propiedades que se alcanzan en las mezclas de composición elastomérica de la presente divulgación que se utilizan de acuerdo con la invención o con la invención.

Formulación

Ingredientes		phr
Gomas	(RSS1 triturado + Taktene 220 o CEC NR + Taktene 220 o CEC NR + RSS1 triturado o, RSS1 triturado)	100.0
Negro de Carbón	(V7H)	50.0
Aceite	(Sundex 790)	5.0
Antioxidante 1	(Santoflex 134)	0.4
Antioxidante 2	(TNPP)	0.3
Óxido de Zinc	(Azo 60)	4.0
Ácido Esteárico	(Hystrene 5016)	2.0
Acelerador	(Santocure NS)	1.8
Azufre		1.0
Total		164.5

Procedimientos de mezcla de mezclas CEC NR/MR y mezclas NR/BR secas

Método de mezcla

- 5 1. Se mezcla lote maestro de goma natural, en el cual todo el negro de carbón ha sido cargado, con goma de butadieno y aceite. Las relaciones de goma natural a goma de butadieno fueron 90/10, 80/20, 70/30;
2. Se mezcla lote maestro de goma natural, en el cual todo el negro de carbón y el aceite fueron cargados, con goma de butadieno. Las relaciones de goma natural a goma de butadieno fueron 80/20 y 70/30;
- 10 3. Se mezcla lote maestro de goma natural, en el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón, con lote maestro de butadieno, en el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón, y aceite. Las relaciones de goma natural a goma de butadieno fueron 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50;
4. Se mezcla lote maestro de goma natural con 50 phr de negro de carbón y se cargó todo el aceite, con lote maestro de butadieno, en el cual se cargó 50 phr de negro de carbón. Las proporciones de goma natural a goma de butadieno fueron 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50;
- 15 5. Se mezcla lote maestro CEC, en el cual se cargó todo el negro de carbón, con goma de butadieno y aceite. Las proporciones de goma natural a goma de butadieno fueron 90/10, 80/20 y 70/30;
6. Se mezcla lote maestro de CEC, en el cual se cargó todo el negro de carbón y el aceite, con goma de butadieno. Las proporciones de goma natural a goma de butadieno fueron 80/20 y 70/30;
- 20 7. Se mezcla lote maestro de CEC, en el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón, con lote maestro de butadieno, en el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón, y aceite. Las proporciones de goma natural a goma de butadieno fueron 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50;

ES 2 383 959 T3

8. Se mezcla lote maestro CEC en el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón y todo el aceite, con lote maestro de butadieno, en el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón. Las proporciones de goma natural a goma de butadieno fueron 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50.

Procedimientos de mezcla

- 5 Se utilizó un mezclador Banbury de tres etapas para las combinaciones de mezcla en seco y un mezclador Banbury de dos etapas para las combinaciones CEC. La goma natural fue triturada antes de la primera etapa para las combinaciones de mezcla en seco. La goma de butadieno fue utilizada sin trituración.

Condiciones de trituración de la goma natural

Factor de llenado:	0.75
Velocidad del rotor:	100 rpm
Temperatura Banbury:	30°C
Energía del lote total:	950 Watios -Hora

10 Procedimientos de mezclado Banbury

Etapa de mezcla 1:

Etapa 1:

Factor de llenado:	Variable
Velocidad de rotor:	70 rpm
Temperatura Banbury:	30°C
Tiempo	Operación
0"	Agregar NR triturado
30"	Agregar 40 phr de CB
1'00"	Agregar la mitad restante de CB
1'30"	Agregar CB
8' a 13'	Vaciar de acuerdo con la curva de potencia

Muestra No.	Factor de relleno	Tiempo de mezclado	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
1-1 (etapa 1)	0.67	8'	140.8	1.45
1-2 (etapa 1)	0.65	8'	148.6	1.59
1-3 (etapa 1)	0.63	10'	167.3	1.89

ES 2 383 959 T3

Etapa 2

Factor de relleno: 0.70

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	Agregar lote maestro NR, bala de BR, agentes químicos y aceite
3'00"	vaciar

Muestra No.	Temperatura para vaciar(°C)	Consumo de energía (KWH)
1-1 (etapa 2)	113.5	0.42
1.2 (etapa 2)	118.2	0.46
1-3 (etapa 2)	116.4	0.44

Etapa 3:

Factor de relleno: 0.65

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	operación
0"	Agregar compuesto de la etapa 2 y agentes de curado
3'00"	vaciar

5

Muestra No	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
1-1	99.5	0.42
1-2	89.8	0.43
1 -3	103 . 9	0.45

Método de mezcla 2:

ES 2 383 959 T3

Etapa 1:

Factor de relleno: 0.65
 Velocidad de rotor: 70 rpm (50 rpm cuando la temperatura alcanzó 160°C)
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	agregar NR triturado
30"	agregar 40 phr de CB
1'00"	agregar la mitad del CB restante
1'30"	agregar el CB restante
2'00"	agregar aceite
9' a 13'	vaciado de acuerdo con la curva de potencia

Muestra No.	Tiempo de mezclado	Temperatura para vaciar(°C)	Consumo de energía (KWH)
2-2 (etapa 1)	9'	148	1.60
2-2 (etapa 1)	9.5'	145	1.84

Etapa 2:

Factor de llenado.		0.70
Velocidad de rotor:		70 rpm
Temperatura Banbury:		30°C
Tiempo	Operación	
0"	agregar lote maestro NR, bala de SR, agentes químicos	
3'00"	vaciar	

5

Muestra No	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
2-1 (etapa 2)	127	0.48
2-2 (etapa 2)	126	0.51

ES 2 383 959 T3

Etapa 3:

Factor de llenado:	0.65
Velocidad de rotor:	70 rpm
Temperatura Banbury:	30°C
Tiempo	Operación
0"	agregar el compuesto de la etapa 2 y agentes de curado
3'00"	vaciar

Muestra ID	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
2-1 2-2	107	0.42 0.44

5 Método de mezcla 3:

Etapa 1:

- Lote maestro NR

Factor de llenado:	0.65
Velocidad de rotor:	70 rpm
Temperatura Banbury:	30°C
Tiempo	Operación
0"	agregar NR triturado
30"	agregar 40phr de CB
1'00"	agregar el CB restante
9'00"	vaciar

Muestra No	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
3-1 a 3-4 (etapa 1)	142	1.51
3-1 a 3-4 (etapa 1)	143	1.48
3-1 a 3-4 (etapa 1)	148	1.52

ES 2 383 959 T3

• Lote maestro BR

Factor de llenado: 0.75

Velocidad de rotor: 85 rpm (60 rpm cuando la temperatura alcanzó 160°C)

Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0'	agregar bala de BR
30"	agregar 30 phr de negro de carbón
1'00"	agregar la mitad del negro de carbón restante
1'30"	agregar el negro de carbón restante
7'00"	vaciar

Muestra No,	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
3-1 to 3-4 (etapa 1)	159	1.38.
3-1 to 3-4 (etapa 1)	158	1.35
3-1 to 3-4 (etapa 1)	157	1.33

Etapa 2:

Factor de llenado: 0.70

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Bambury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	Agregar lote maestro de la etapa 1 y agentes químicos y aceite
3'00"	vaciar

5

Muestra No.	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
3-1 (etapa 2)	115	0.38
3-2 (etapa 2)	123	0.40
3-3 (etapa 2)	120	0.40
3-4 (etapa 2)	118	0.37

ES 2 383 959 T3

Etapa 3:

Factor de llenado: 0.65
 Velocidad de rotor: 70 rpm
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	Agregar compuesto de la etapa 2 y curados
3'00"	vaciar

Muestra ID	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
3-1	103	0.44
3-2	107	0.46
3-3	109	0.47
3-4	97	0.38

Método de mezcla 4:

5 Etapa 1:

- Lotes maestros NR

Factor de llenado 0.65
 Velocidad de rotor: 70 rpm
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	agregar NR triturado
30	agregar 40 phr de CB
1'00"	agregar CB restante
2'00"	agregar aceite
9'00"	vaciar

ES 2 383 959 T3

Muestra No	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
4-1 to 4-4 (etapa 1)	140	1.49
4-1 to 4-4 (etapa 1)	138	1.49
4-1 to 4-4 (etapa 1)	137	1.40

• Lote maestro BR

Factor de llenado:		0.75
Velocidad de rotor:		85 rpm (60rpm cuando temp. reached 160°C)
Temperatura Banbury:		30°C
Tiempo	Operación	
0'	agregar bala de BR	
30"	agregar 30 phr de negro de carbón	
1'00"	agregar la mitad del negro de carbón restante	
1'30"	agregar el negro de Carbón restante	
7'00"	Vaciar	

Muestra No.	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
4-1 to 4-4 (etapa 1)	159	1.38
4.1 to 4-4 (etapa 1)	158	1.35
4-1 to 4-4 (etapa 1)	157	1.33

5 Etapa 2

Factor de llenado: 0.70

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo Operación

0" Agregar lote maestro de la etapa 1 y agentes químicos

3'00" vaciar

ES 2 383 959 T3

Muestra No.	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
4-1 (etapa 2)	133	0.52
4-2 (etapa 2)	133	0.56
4-3 (etapa 2)	133	0.55
4-4 (etapa 2)	132	0.53

Etapa 3:

Factor de llenado: 0.65

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	Agregar compuesto de la etapa 2 y curados
3'00"	vaciar

Muestra No.	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
4-1	107	0.48
4-2	108	0.48
4-3	109	0.47
4-4	111	0.46

5 Método de mezcla 5:

Factor de llenado: 0.75

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Banbury : 30°C

Tiempo	Operación
0"	agregar lote maestro de CEC
4'	agregar bala de BR

ES 2 383 959 T3

(continuación)

7' agregar polvos y aceite

9' vaciar

Muestra No	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
5-1 (etapa 1)	104.2	1.78
5-2 (etapa 1)	107.1	1.72
5-3 (etapa 1)	103.9	1.79

Etapa 2:

Factor de llenado: 0.65

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	Agregar compuestos de etapa 1 y agentes de curado:
3'00"	vaciar

5

Muestra No	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
5-1	76.7	0.46
5-2	81.0	0.48
5-3	83.3	0.46

Método de mezcla 6:

Etapa 1:

ES 2 383 959 T3

Factor de llenado: 0.75

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	agregar lote maestro de CEC
4'	agregar bala de BR
7'	agregar polvos
9'	vaciar

Muestra No	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
6-1 (etapa 1)	114.8	1.67
6-2 (etapa 1)	115.6	1.72

Etapa 2:

Factor de llenado: 0.65

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	agregar compuesto de etapa I y agentes de curado
3'00"	vaciar

Muestra Nb	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
6-1	81.8	0.47
6-2	81.4	0.47

5

Método de mezcla 7:

Etapa 1:

ES 2 383 959 T3

Factor de llenado: 0.75
 Velocidad de rotor: 70 rpm
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	agregar lote maestro de CEC
2'	agregar lote maestro de BR
5'	agregar polvos y aceite
7'	vaciar

Muestra No	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
7.1 (etapa 1)	117.4	1.33
7-2 (etapa 1)	112.6	1.21
7-3 (etapa 1)	106.0	1.14
7-4 (etapa 1)	105.7	1.24

Etapa 2:

Factor de llenado: 0.65
 Velocidad de rotor: 70 rpm
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	Agentes de curado etapa 1 compuestos y agentes de curado
3'00"	vaciar

Muestra No	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
7.1	83.6	0.48
7-2	83.0	0.46
7-3	83.6	0.46
7-4	83.4	0.46

ES 2 383 959 T3

Método de mezcla 8:

Etapa 1:

Factor de llenado: 0.75
 Velocidad de rotor: 70 rpm
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	agregar lote maestro de CEC
2'	agregar lote maestro de BR
5'	agregar polvos
7'	vaciar

Muestra ID	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
8-1 (etapa 1)	108.4	1.26
8-2 (etapa 1)	112.4	1.27
8-3 (etapa 1)	103.1	1.13
8-4 (etapa 1)	111.3	1.20

5 Etapa 2:

Factor de llenado: 0.65
 Velocidad de rotor: 70 rpm
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	agregar compuesto de etapa 1 y agentes de curado
3'00"	vaciar

Muestra ID	Temperatura para vaciar (°C)	Consumo de energía (KWH)
8-1	78.8	0.40
8-2	81.0	0.45
8-3	76.4	0.44
8-4	79.5	0.44

Tabla 1 Descripción de muestra y código para mezclas NR/BR

Método de mezcla No.	Descripción	Muestra No.	Relación de NR/BR	Carga de negro de carbón en goma natural	Carga de negro de carbón en goma de butadieno	Aceite cargado a
1	lote maestro de mezcla de goma natural, en el cual se cargó todo el negro de carbón, con goma de butadieno y aceite.	1-1	80/10	55.5 phr	0 phr	mezcla
		1-2	80/20	82.5 phr	0 phr	mezcla
		1-3	70/30	71.4 phr	0 phr	mezcla
2	lote maestro de mezcla de goma natural, En el cual se cargó todo el negro de carbón y aceite, con goma de butadieno.	2-1	80/20	82.5 phr	0 phr	goma natural
		2-2	70/30	71.4 phr	0 phr	goma natural

ES 2 383 959 T3

(continuación)

Método de mezcla No.	Descripción	Muestra No.	Relación de NR/BR	Carga de negro de carbón en goma natural	Carga de negro de carbón en goma de butadieno	Aceite cargado a
3	lote maestro de mezcla de goma natural, en el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón, con lote maestro de goma de butadieno, En el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón, y aceite.	3-1	80/20	50 phr	50 phr	mezcla
		3-2	70/30,	60 phr	60 phr	mezcla
		3-3	60/40	50 phr	50 phr	mezcla
		3-4	50/50	50 phr	50 phr	mezcla
4	lote maestro de mezcla de goma natural, en el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón y todo el aceite, con lote maestro de goma de butadieno, En el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón.	4-1	80/20	50 phr	50 phr	goma natural
		4-2	70/30	50 phr	50 phr	goma natural
		4-3	60/40	60 phr	50 phr	goma natural
		4-4	50/50	50 phr	50 phr	goma natural
5	lote maestro de mezcla de CEC, En el cual se cargó todo el negro de carbono con goma de butadieno y aceite	5-1	80/10	55.5 Plu	0 phr	mezcla
		5-2	80/20	625 phr	0 phr	mezcla
		5-3	70/30	71.4 phr	0 phr	mezcla
6	lote maestro de mezcla de CEC, en el cual se cargaron todo el negro de carbón y aceite, con goma de butadieno.	6-1	80/20	62.6 phr	0 phr	CEC
		6-2	70/30	71.4 phr	0 phr	CEC

ES 2 383 959 T3

(continuación)

Método de mezcla No.	Descripción	Muestra No.	Relación de NR/BR	Carga de negro de carbón en goma natural	Carga de negro de carbón en goma de butadieno	Aceite cargado a
7	lote maestro de mezcla de CEC, En el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón, con lote maestro de goma de butadieno, En el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón, y aceite.	7-1	80/20	50 phr	50 phr	mezcla
		7-2	70/30	50 phr	50 phr	mezcla
		7-3	60/40	50 phr	50 phr	mezcla
		7-4	50/160	50 phr	50 phr	mezcla
8	lote maestro de mezcla de CEC, En el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón y aceite, con lote maestro de goma de butadieno, En el cual se cargaron 50 phr de negro de carbón.	8-1	80/20	50 phr	50 phr	CEC
		8-2	70/30	50 phr	50 phr	CEC
		8-3	80/40	50 phr	50 phr	CEC
		8-4	50/50	50 phr	50 phr	CEC

ES 2 383 959 T3

Tabla 2 Caracterización de composición de mezclas NR/BR

Método de mezcla No.	Muestra No.	Viscosidad Mooney ML (1+d)@100°C	Área no dispersada	% de Sol Molecular	Peso de goma enlazada
1	1-1	58	1.15	296	40
	1-2	60	1.00	277	42
	1-3	64	2.84	243	43
2	2-1	63	1.26	276	41
	2-2	62	1.28	246	41
3	3-1	62	0.88	337	37
	3-2	61	0.58	336	36
	3-3	64	0.85	336	38
	3-4	64	0.84	333	34
4	4.1	70	0.68	359	37
	4-2	70	0.62	361	37
	4-3	68	0.68	342	37
	4-4	65	0.54	324	35
5	5-1	58		334	43
	5-2	58		310	43
	5-3	58		296	41
6	6-1	60	0.32	430	36
	6-2	59	0.40	347	37
7	7-1	65	0.51	422	43
	7-2	65	0.46	434	42
	7-3	62	0.54	428	40
	7-4	64	0.47	404	41
8	8-1	62	0.52	401	40
	8-2	64	0.52	434	40
	8-3	58	0.65	407	34
	8-4	63	0.51	359	41

ES 2 383 959 T3

Tabla 3. Propiedades físicas de mezclas NR/BR

Muestra No.	Dureza	E100 MPa	E300 MPa	Ténil	% de elongación	Re-uni3n 60°C, %	Re-uni3n	Re-uni3n, 0°C, % t.a., %
1-1	65	2.9	16	29	500	62	38	52
1-2	64	3.1	17	28	462	65	43	55
1-3	65	3.2	18	25	404	65	46	56
2-1	69	2.9	16	26	458	60	39	50
2-2	69	2.9	16	24	434	60	41	51
3-1	65	2.4	13	28	510	63	43	53
3-2	66	2.4	13	28	514	83	45	54
3-3	66	2.5	13	25	488	62	46	54
3-4	67	2.5	13	23	488	62	49	57
4.1	68	2.8	14	27	502	61	42	52
4-2	69	2-6	14	25	472	61	43	53
4-3	63	2.6	14	24	407	60	44	53
4-4	68	2.7	14	24	459	60	48	53
6-1	65	2.9	17	28	452	65	41	64
6-2	64	2.8	16	27	452	66	43	55
5-3	64	2.9	16	25	432	65	45	56
6-1	66	2.5	14	27	505	62	42	54
6-2	65	2.0	15	26	482	83	45	55
7-1	68	3.0	17	29	472	64	45	55
7-2	66	3.0	17	28	459	64	46	57
7-3	67	2.9	16	25	429	64	48	58
7-4	67	3.0	16	23	307	65	51	59
8-1	67	2.8	15	28	480	64	48	56
8-2	67	2.8	15	27	476	84	47	56
8-3	66	2.6	14	25	485	62	47	55
8-1	65	2.8	15	23	400	67	54	60

Tabla 4. Propiedades de fractura y propiedades dinámicas de las mezclas NR/BR

Muestra No.	Rata de crecimiento de fractura $\times 10^{-6}$, cm/millón de ciclos	Resistencia al desgarre molde C, NI mm	Rata de abrasión	Max. Tan δ @ 80°C
1-1	4.32	128	81	0.176
1-2	3.11	68	83	0.147
1-3	1.34	54	88	0.132
2-1	4.37	55	100	0.178
2-2	2.39	50	85	0.164
3-1	4.30	107	74	0.185
3-2	3.86	87	80	0.161
3-3	3.54	80	85	0.153
3-4	2.23	73	100	0.158
4-1	4.47	108	85	0.188
4-2	4.64	104	96	0.173
4-3	3.82	70	113	0.175
4-4	3.73	63	150	0.174
5-1	4.03	76	114	0.176
5-2	3.72	65	113	0.156
5-3	1.99	62	88	0.152
6.1	1.64	75	101	0.188
6.2	0.61	81	107	0.186
7-1	4.59	70	117	0.178
7-2	4.30	75	132	0.166
7-3	4.61	56	144	0.151
7-4	3.43	52	146	0.132

(continuación)

Muestra No.	Rata de crecimiento de fractura $\times 10^{-6}$, cm/millón de ciclos	Resistencia al desgarre molde C, NI mm	Rata de abrasión	Max. Tan δ @ 80°C
8-1	5.08	66	112	0.186
8-2	4.60	66	134	0.181
8-3	5.19	58	140	0.165
8-4	4.43	64	138	0.140
Rata de abrasión= (pérdida de peso de muestra de referencia/pérdida de peso de muestra) x 100 (la muestra referencia fue muestra No. 2-1)				

Procedimientos de mezcla de mezclas de CEC/RSS1 y composición de mezcla en seco de RSS1

Método de mezcla

5 En seco: El RSS1 triturado fue mezclado con otros ingredientes:

CEC: El lote maestro CEC, en el cual estaba cargado el negro de carbón, fue RSS1 triturado y aceite. Las proporciones de goma natural CEC a goma natural RSS1 fueron 100/0, 90/10, 80/20 y 70/30.

Procedimientos de mezcla

10 Se utilizó un mezclador Banbury de tres etapas para mezclar la composición y un mezclador Banbury de dos etapas para las mezclas CEC/RSS1. La goma natural RSS1 fue triturada antes de la primera etapa de mezcla para la composición de mezcla en seco y las mezclas CEC/RSS1.

Condición de trituración RSS1

Factor de llenado:	0.75
Velocidad de rotor:	100 rpm
Temperatura Banbury:	30°C
Energía total del lote:	950 Vatios-hora

15 Procedimientos de mezcla Banbury:

En seco:

Etapas 1:

ES 2 383 959 T3

Factor de llenado:		0.65
Velocidad de rotor:		70 rpm
Temperatura Banbury:		30°C
Tiempo	Operación	
0"	agregar RSS1 triturado	
30"	agregar 30 phr de CB	
1'00"	agregar CB restante	
1'30"	agregar CB restante	
10'	vaciado de acuerdo con curva de potencia	

Código muestra	Tiempo de mezcla	Temperatura de vaciado (°C)	Entrada de energía (KWH)
Seco (etapa 1)	10 '	130	1.7

Etapa 2:

Factor de llenado: 0.70

Velocidad de rotor: 70 rpm

Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	Agregar lote maestro de etapa 1, aceite y productos químicos excpto agentes de curado
3'00"	vaciado

Código muestra	Temperatura de vaciado (°C)	Entrada de energía (KWH)
Seco (etapa 2)	124	0.42

5

Etapa 3:

ES 2 383 959 T3

Factor de llenado: 0.65
 Velocidad de rotor. 70 rpm
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0".	Agregar compuesto y agentes curado etapa 2
3'00"	vaciado

Código muestra	Temperatura de vaciado (°C)	Entrada de energía (KWH)
1.1	91	0.36

CEC:

Etapa 1:

Factor de llenado: 0.75
 Velocidad de rotor: 70 rpm
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	Agregar lote maestro CEC
4'	agregar RSS1 triturado
7'	Agregar polvos y aceite
6'-9'	vaciado

5

Código muestra	Temperatura vaciado (°C)	Entrada de energía(KWH)	Tiempo de mezcla
CEC-1 (etapa 1)	113.9	1.28	6'
CEC-2 (etapa 1)	104.2	1.78	9'
CEC-3 (etapa 1)	107.1	1.72	9'
CEC-4 (etapa 1)	103.9	1.79	9'

ES 2 383 959 T3

Etapa 2:

Factor de llenado: 0.65
 Velocidad de rotor: 70 rpm
 Temperatura Banbury: 30°C

Tiempo	Operación
0"	Agregar compuesto y agentes curado etapa 1
3'00"	vaciado

Muestra No	Temperatura de vaciado (°C)	Entrada energía (KWH)
CEC-1	81.3	0.63
CEC-2	76.7	0.46
CEC-3	81.0	0.46
CEC-4	83.3	0.48

5

Tabla 1 Descripción de muestra y código para mezclas CEC/RSS1

Método de mezcla	Descripción	Código de muestra	Proporción de CEC/RSS1	Carga de negro de carbón CEC REST	Carga de negro de carbón en RSS1	Carga de aceite en
En seco	Goma natural (RSS1) fue mezclada con ingredientes	En seco	/	/	50 phr	En seco
CEC	Lote maestro de mescal CEC en el cual todo el negro de carbón fue cargado con RSS1 triturado y aceite.	CEC-1	100/0	50 phr	/	CEC
		CEC-2	90/10	55.5 phr	0 phr	mezcla
		CEC-3	60/20	62.6 phr	0 phr	mezcla
		CEC-4	70/30	71.4 phr	0 phr	mezcla

Tabla 2 Características de composición de mezclas CEC/RSS1

Código de muestra	Viscosidad Mooney ML(1+4)@100°C	Peso molecular de Sol K	Goma enlazada %
En seco	61	304	38
CEC-1	63	378	41
CEC-2	61	362	46
CEC-3	61	363	46
CEC-4	60	377	45

Tabla 3 Propiedades físicas de mezclas CEC/RSS1

Código de muestra	Dureza	E100 MPa	E300 MPa	MPa	Elongación ténsil de re-uni3n%	60°C, %	Re-uni3n 0°C. %	Re-uni3n t.a. %
En seco	69	2.8	15	27	472	59	35	48
CEC-1	69	2.7	16	30	533	62	36	50
CEC-2	66	3.0	17	30	483	63	39	52
CEC-3	63	2.8	17	31	497	64	38	53
CEC-4	65	2.8	16		506	65	38	54

5 Tabla 4 Propiedades de fractura y propiedades dinámicas de mezclas CEC/RSS1

Código de muestra	Rata de crecimiento de fractura x10 ⁻⁵ , cm/millones de ciclo	Resistencia a desgarramiento molde C, N/ mm	Rata de abrasión	Max. Tan δ @ 60°C
En seco	4.83	122	80	0.178
CEC-1	3.43	91	120	0.179
CEC-2	4.31	94	110	0.174
CEC-3	3.85	97	108	0.174
CEC-4	4.11	106	98	0.168

Rata de abrasión= (pérdida de peso de muestra de referencia/pérdida de peso de muestra) x 100 (la muestra de referencia fue la muestra No. 2-1 en CEC en la aplicaci3n de mezclas NR/BR)

REIVINDICACIONES

1. Uso de una mezcla de composición elastomérica que comprende (a) un agente de relleno en partículas dispersado finamente en un elastómero, y (b) elastómero adicional, donde la mezcla de composiciones elastomérica es obtenible por un método que comprende las etapas de:
- 5 alimentar un flujo continuo de un primer fluido que comprende un látex elastomérico a una zona de mezcla de un reactor de coagulación;
- alimentar un flujo continuo de un segundo fluido que comprende un agente de relleno en partículas bajo presión a la zona de mezcla del reactor de coagulación para formar una mezcla con el látex elastomérico, siendo suficientemente energética la mezcla del primer fluido y el segundo fluido dentro de la zona de mezcla para coagular de forma sustancialmente completa el látex elastomérico en el reactor de coagulación;
- 10 descargar un flujo continuo de composición elastomérica desde el reactor de coagulación; y
- mezclar en seco la composición elastomérica con el elastómero adicional para formar una mezcla de composición elastomérica,
- en aplicaciones para neumáticos y en productos de goma industriales.
- 15 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 donde el uso en aplicaciones para neumáticos es el uso como rodamientos para neumáticos, subrodamiento para neumáticos, corazas de alambre, paredes laterales, carcasa o gomas de amortiguación para neumáticos con rerodamiento.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 donde el uso en los productos industriales es un uso como soportes para motor, hidrosoportes, rodamientos para puente, aislamientos sísmicos, amortiguaciones, cintas transportadoras, limpiaparabrisas, rodaduras o rodamientos o cintas para minería.
- 20 4. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente donde la mezcla de composición elastomérica está caracterizada por una macrodispersión D (%) del agente de relleno en partículas menor de 0.2% de área no dispersada en una primera fase elastomérica de la mezcla de composición elastomérica, comprendiendo dicha primera fase elastomérica esencialmente solo el elastómero del látex elastomérico.
- 25 5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la mezcla de composición elastomérica es una mezcla de composición elastomérica de fases múltiples que comprende una composición elastomérica y elastómero adicional, donde la composición elastomérica comprende al menos 30 phr de agente de relleno en partículas dispersado en un elastómero, siendo seleccionado el agente de relleno en partículas de negro de carbón, negro de carbón recubierto con silicio, negro de carbón tratado con silicio, sílica ahumada, sílica precipitada o una
- 30 mezcla de cualquiera de ellos, y siendo cada fase de la mezcla de composición elastomérica de fases múltiples seleccionada independientemente de goma natural, un derivado clorado de goma natural, homopolímero, copolímero o terpolímero de butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 3,3-dialquil-1,3-butadieno donde el grupo alquilo es alquilo C1 a C3, acrilonitrilo, etileno y propileno, un derivado de aceite extensor de cualquiera de ellos y una mezcla de cualquiera de ellos donde la macrodispersión D (%) del agente de relleno en partículas en la mezcla
- 35 de composición elastomérica de fases múltiples es menor de 0.2% de área no dispersada.
6. Un producto neumático o un producto de goma industrial que comprende una mezcla de composición elastomérica que comprende (a) un agente de relleno en partículas finamente dispersado en elastómero, y (b) un elastómero adicional, donde la mezcla de composición elastomérica es obtenible por un método que comprende las etapas de:
- 40 alimentar un flujo continuo de un primer fluido que comprende látex elastomérico a una zona de mezcla de un reactor de coagulación;
- alimentar un flujo continuo de un segundo fluido que comprende un agente de relleno en partículas bajo presión en la zona de mezcla de un reactor de coagulación para formar una mezcla con el látex elastomérico, siendo la mezcla del primer fluido y el segundo fluido dentro de la zona de mezcla suficientemente energética para coagular sustancialmente de forma completa el látex elastomérico en el reactor de coagulación;
- 45 descargar un flujo continuo de composición elastomérica desde el reactor de coagulación; y
- mezclar en seco la composición elastomérica con el elastómero adicional para formar una mezcla de composición elastomérica, donde la mezcla de composición elastomérica está caracterizada por una macrodispersión D (%) del

agente de relleno en partículas menor de 0.2% de área no dispersada en una primera fase elastomérica de la mezcla de composición elastomérica, comprendiendo dicha primera fase elastomérica esencialmente solo un elastómero del látex elastomérico.

- 5 7. Un producto para neumático de acuerdo con la reivindicación 6 el cual es un rodamiento para neumático, un rerodamiento para neumático, una carcasa de alambre, una pared lateral, carcasa o goma de amortiguación para neumáticos con reencauche.
8. Un producto de goma industrial de acuerdo la reivindicación 6 el cual es un soporte para motor, hidrosoportes, soportes de puente, aislamiento sísmico, amortiguaciones, cinta transportadora, limpiaparabrisas, rodaduras o rodamientos para tanques o cintas para minería.
- 10 9. Un rodamiento para neumático de autobús o camión de acuerdo con la reivindicación 6 donde el negro de carbón está presente en una cantidad de 40-60 phr, el aceite extensor está presente en una cantidad de 0-20 phr y la sílica está presente en una cantidad de 0-10 phr y el negro de carbón se selecciona de N110, N115, N121, N134, N220 y N299.
- 15 10. Un rodamiento OTR de acuerdo con la reivindicación 6 donde el negro de carbón está presente en una cantidad de 45-55 phr, el aceite extensor está presente en una cantidad de 5-10 phr y la sílica está presente en una cantidad de 5-20 phr y el negro de carbón es seleccionado de N110, N115, N220 y N231.
11. Una cinta de acero de acuerdo con la reivindicación 6 donde el negro de carbón está presente en una cantidad de 50-75 phr, el aceite extensor está presente en una cantidad de 0-5 phr y la sílica está presente en una cantidad de 0-20 phr y el negro de carbón seleccionado de N326.
- 20 12. Una base de rodamiento para autobús o camión de acuerdo con la reivindicación 6 donde el negro de carbón está presente en una cantidad de 40-60 phr y el aceite extensor está presente en una cantidad de 0-20 phr y el negro de carbón es seleccionado de N330 y N550.
- 25 13. Una cobertura de carcasa de acuerdo con la reivindicación 6 donde el negro de carbón está presente en una cantidad de 40-60 phr y el aceite extensor está presente en una cantidad de 5-30 phr y el negro de carbón es seleccionado de N326, N330 y N550.
14. Una pared lateral de acuerdo con la reivindicación 6 donde el negro de carbón está presente en una cantidad de 30-60 phr y el aceite extensor está presente en una cantidad de 5-30 phr y el negro de carbón es seleccionado de N330, N351 y N550.
- 30 15. Un ápice de acuerdo con la reivindicación 6 donde el negro de carbón está presente en una cantidad de 50-90 phr y el aceite extensor está presente en una cantidad de 0-20 phr y el negro de carbón es seleccionado de N326, N330 y N356.
16. Un rodamiento LRR PC de acuerdo con la reivindicación 6 donde el negro de carbón está presente en una cantidad de 40-60 phr y el aceite extensor está presente en una cantidad de 0-30 phr y el negro de carbón es seleccionado de N234, N299, N339, N343, N347 y N351.

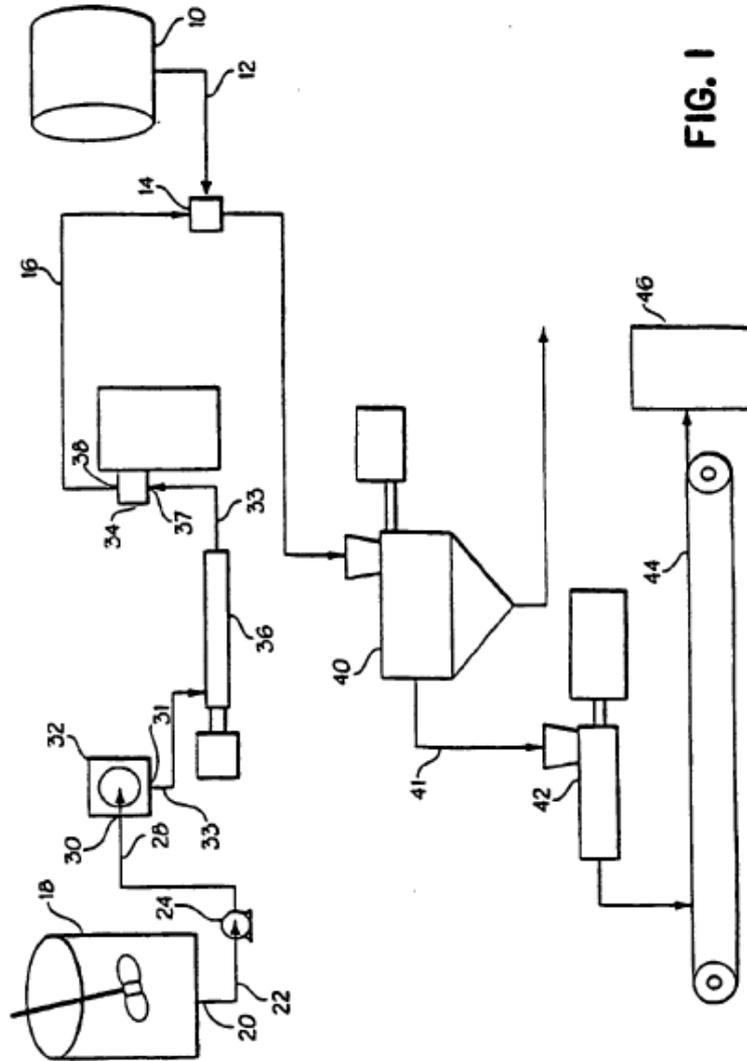


FIG. 1

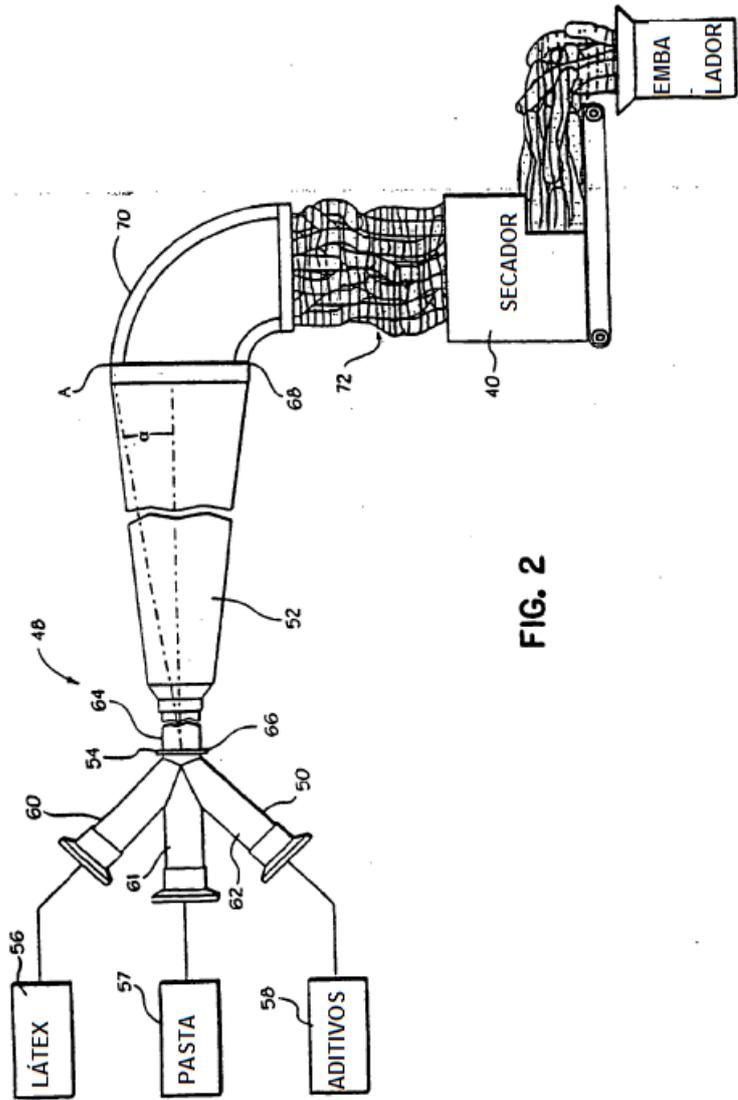
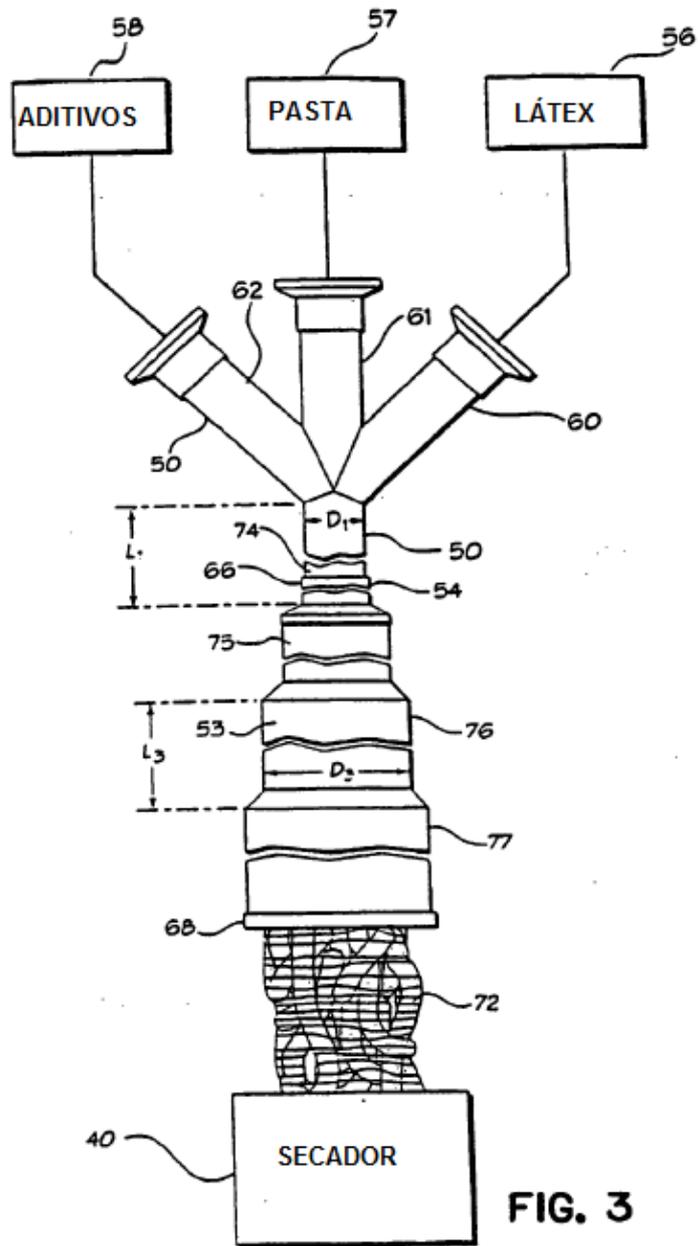


FIG. 2



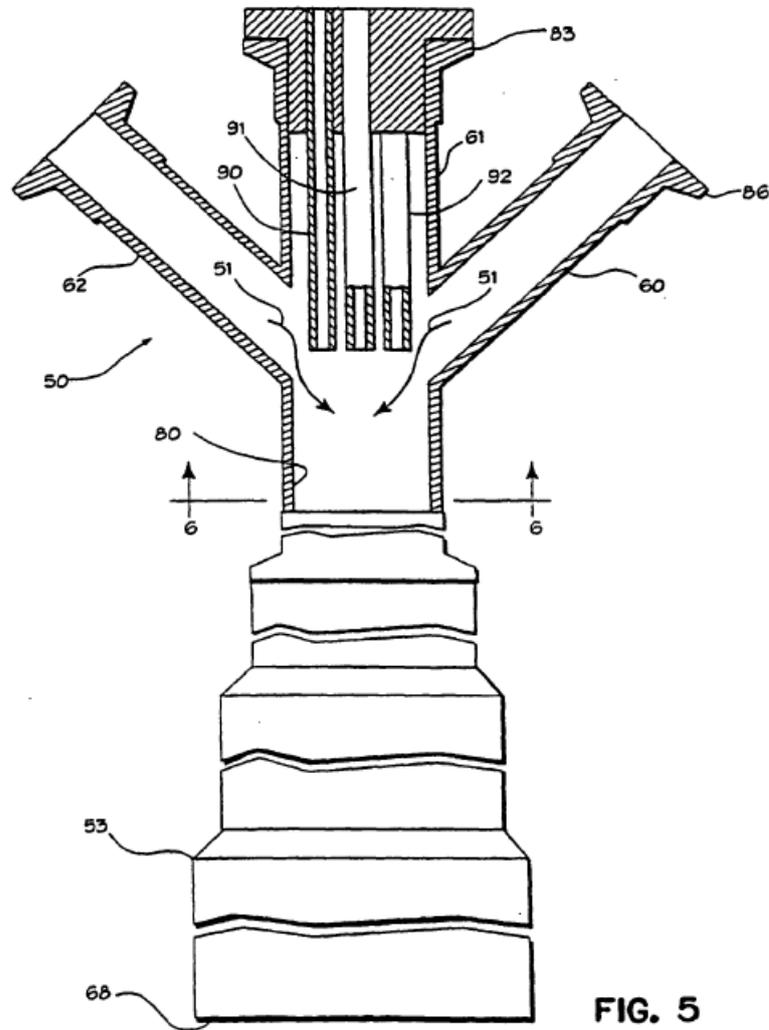


FIG. 5

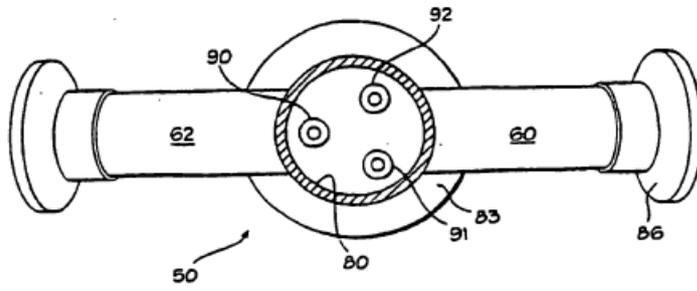


FIG. 6

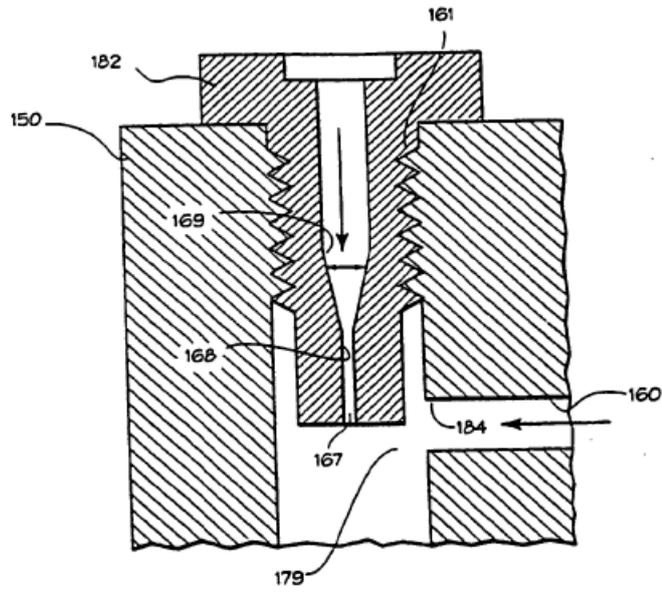


FIG. 7

FIG. 8

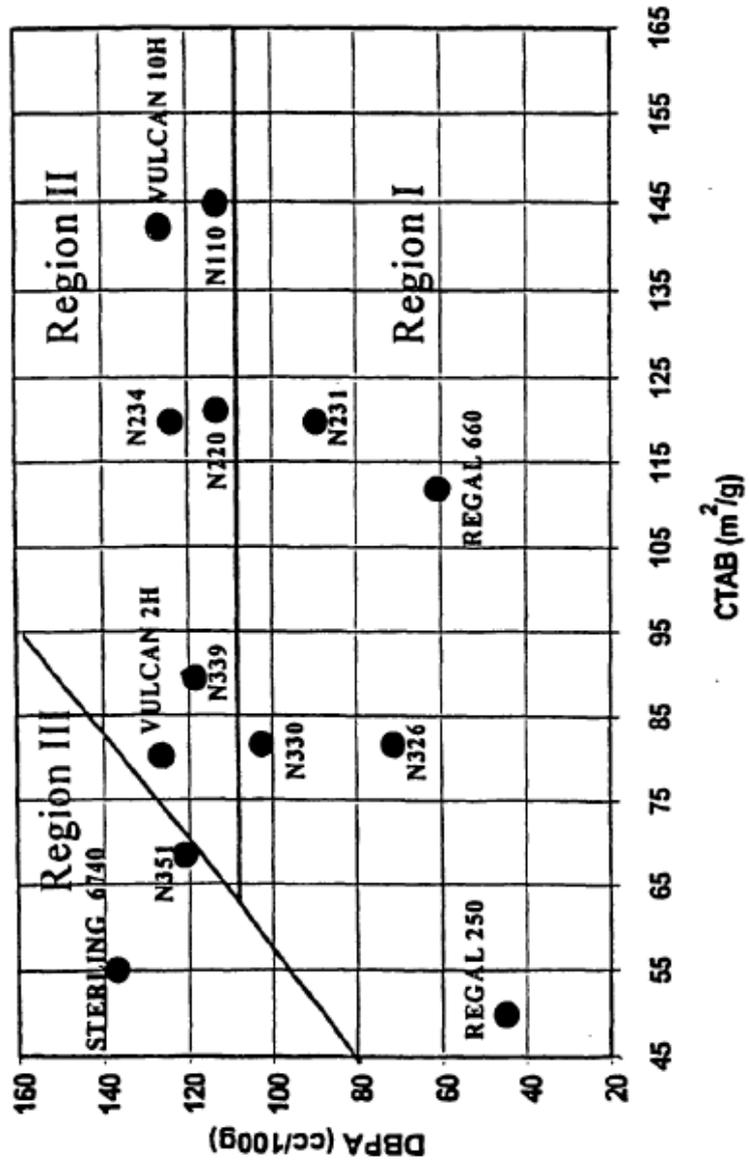


FIG. 9

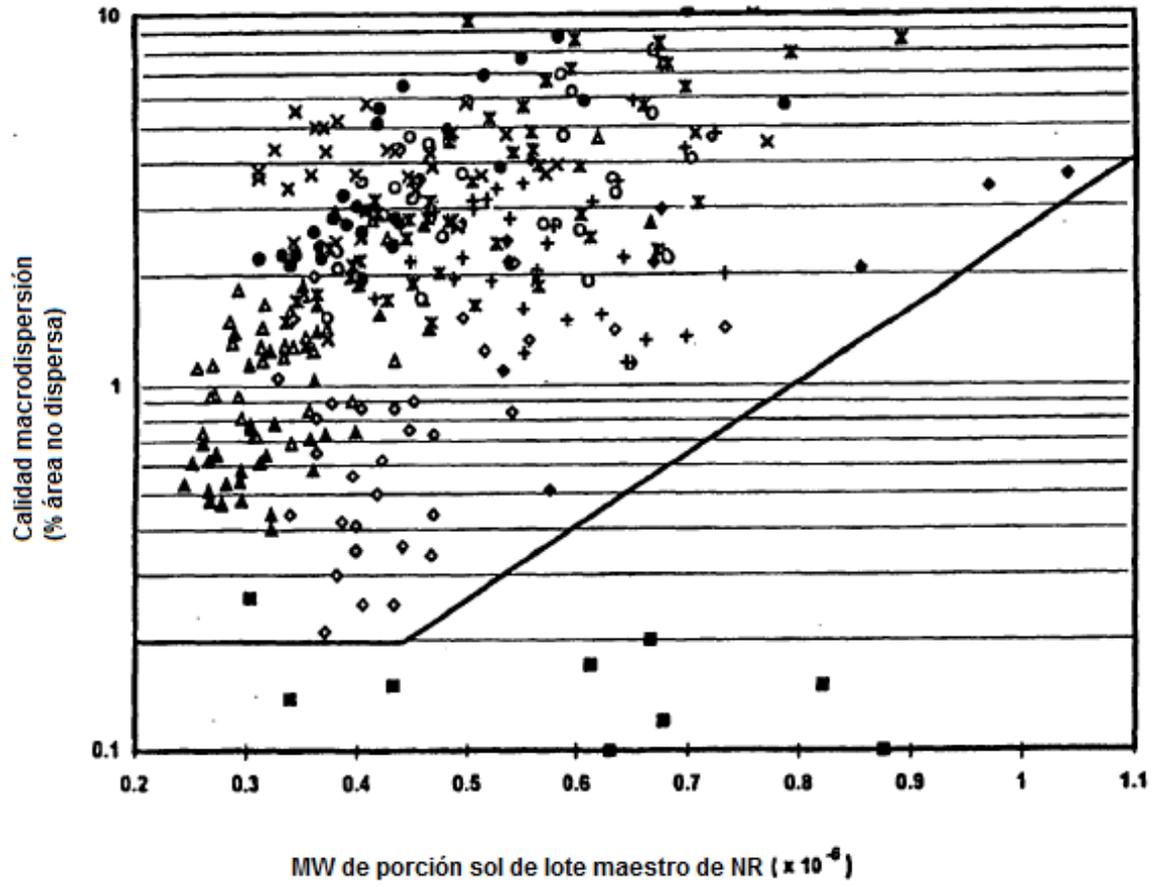


FIG. 10

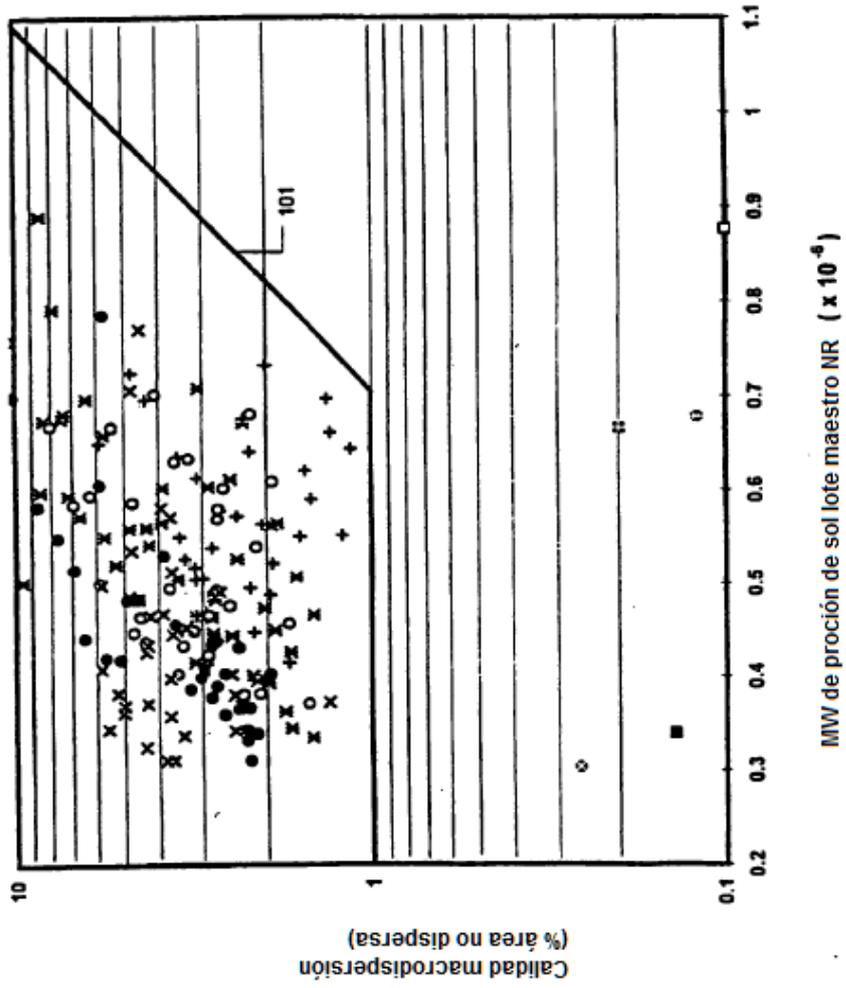


FIG. II

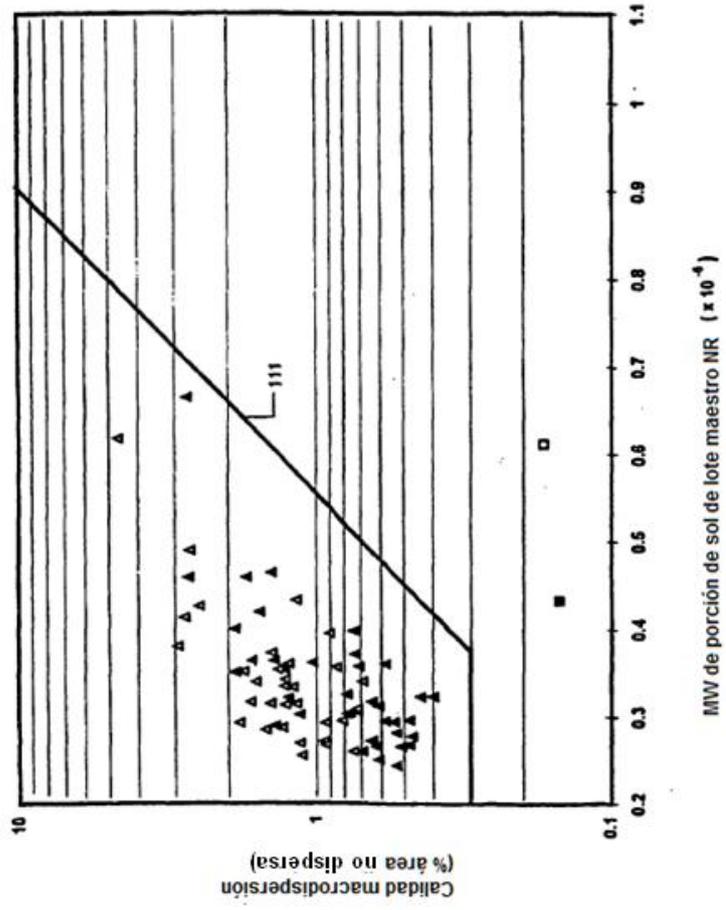


FIG. 12

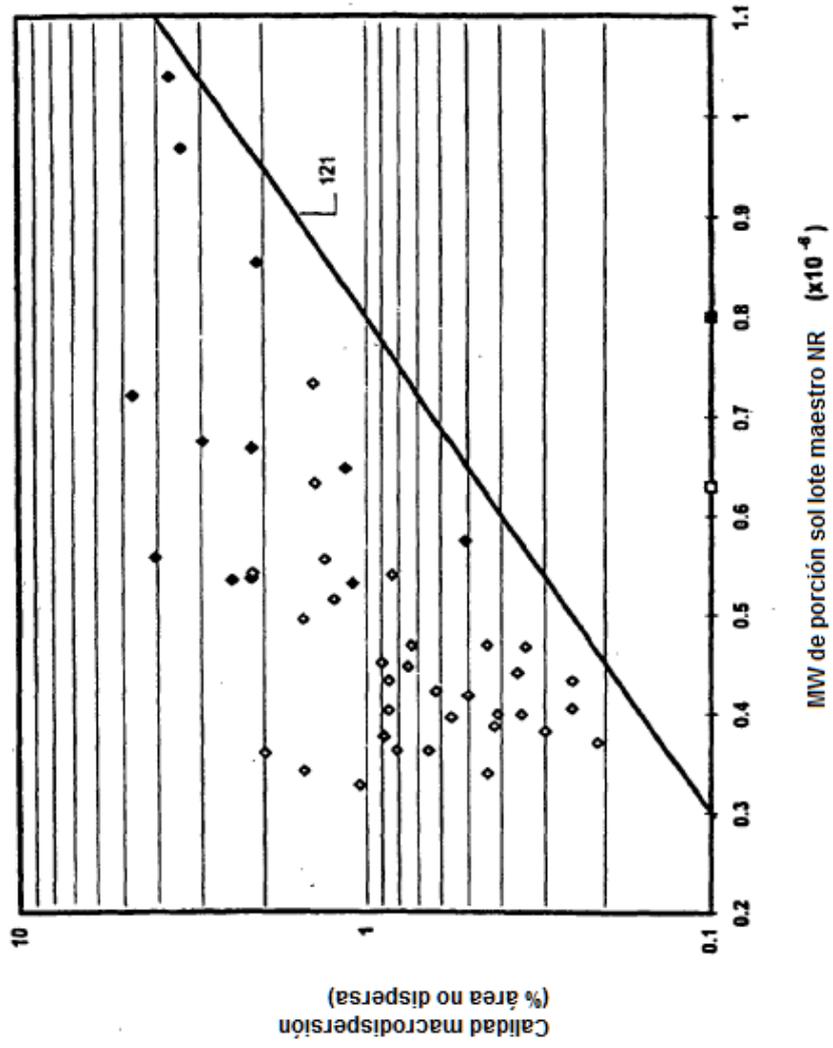


FIG. 13

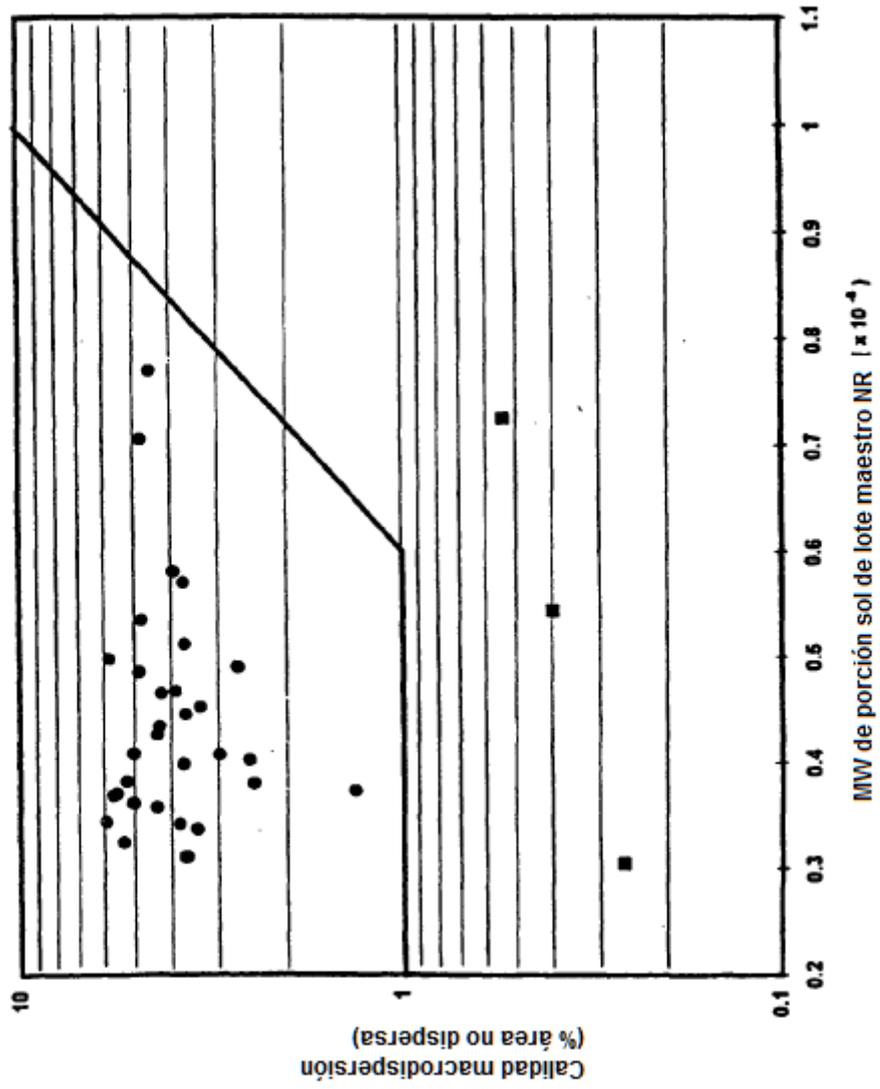


FIG. 15

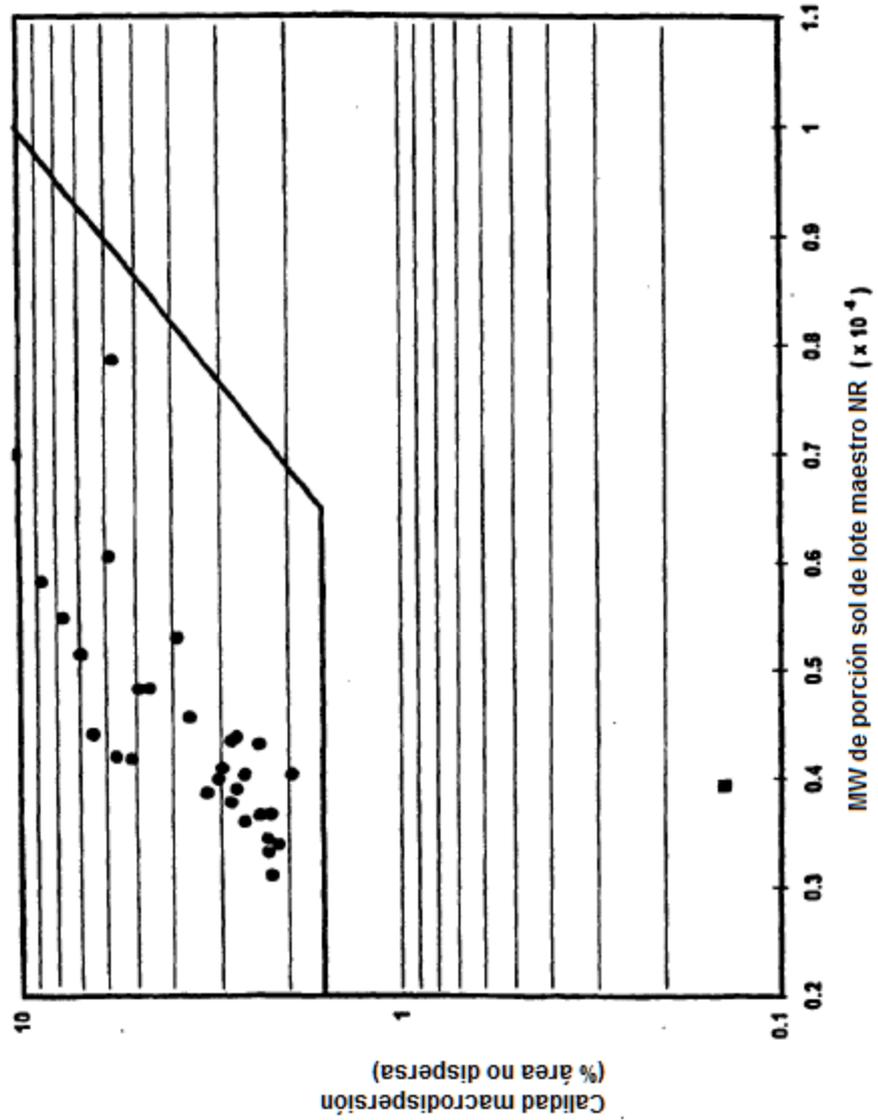


FIG. 16

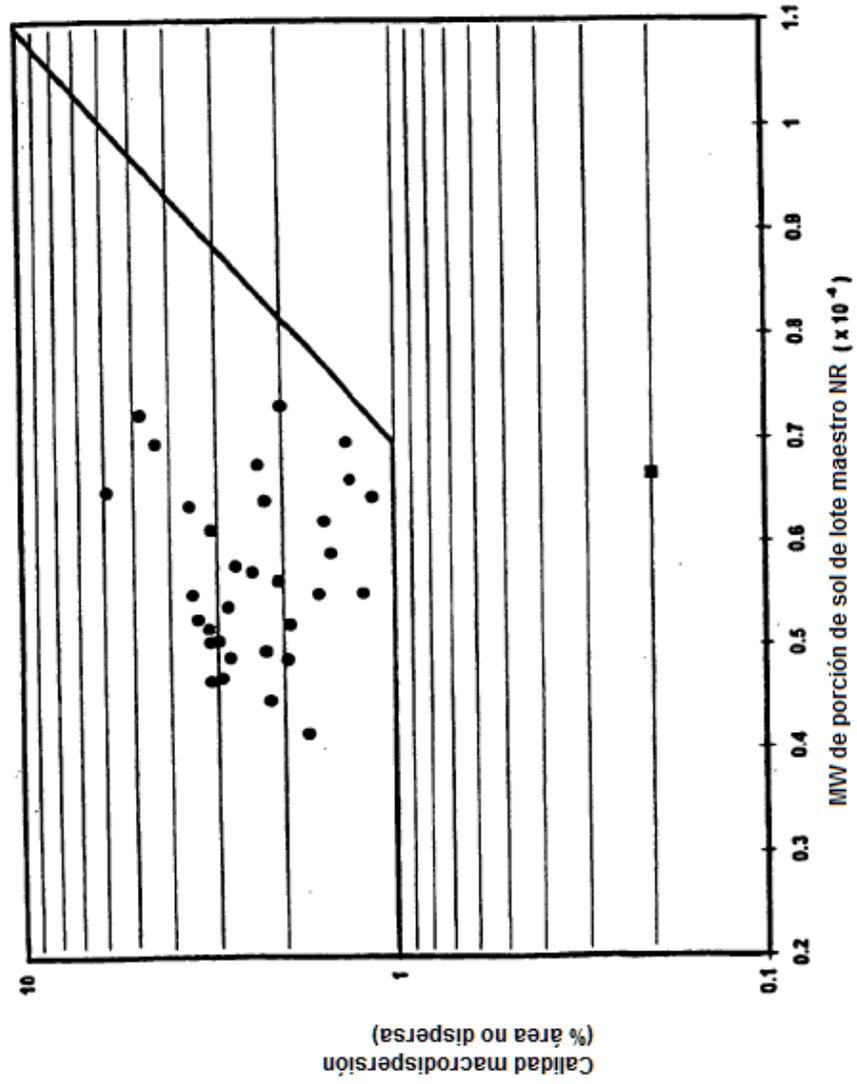


FIG. 17

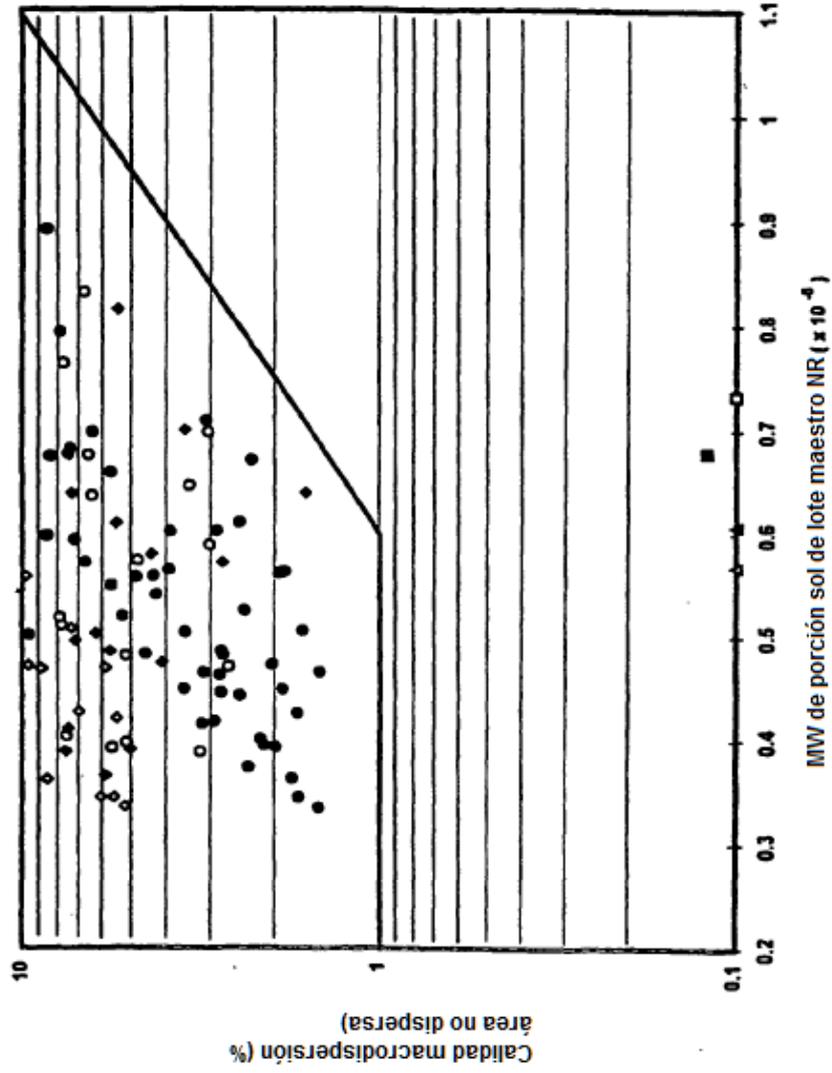


FIG. 19

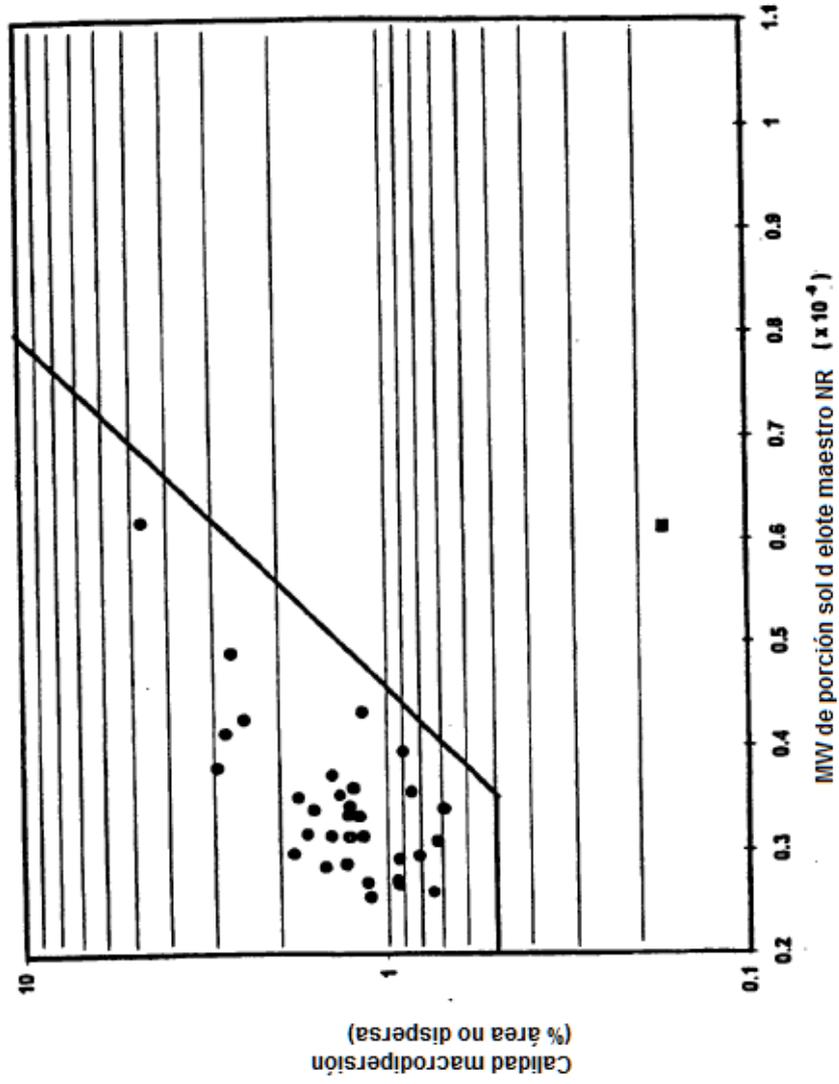


FIG. 20

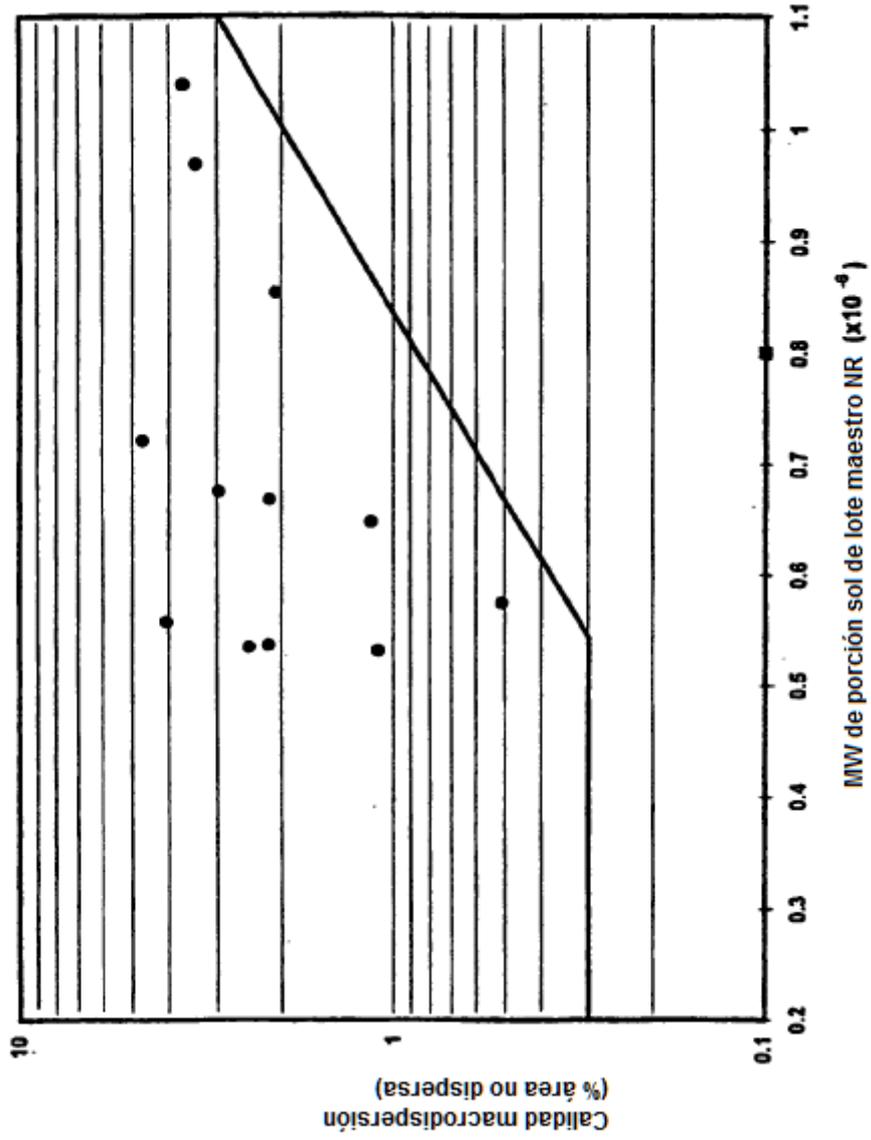


FIG. 2I

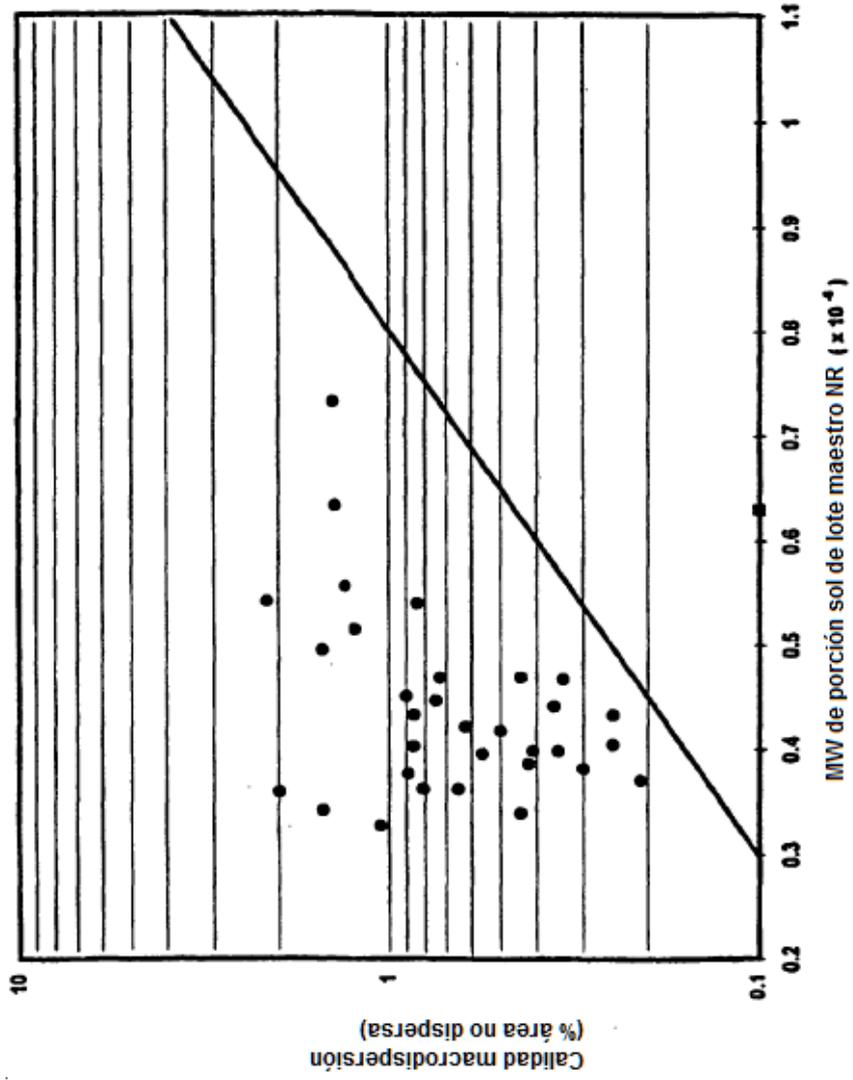


FIG. 22

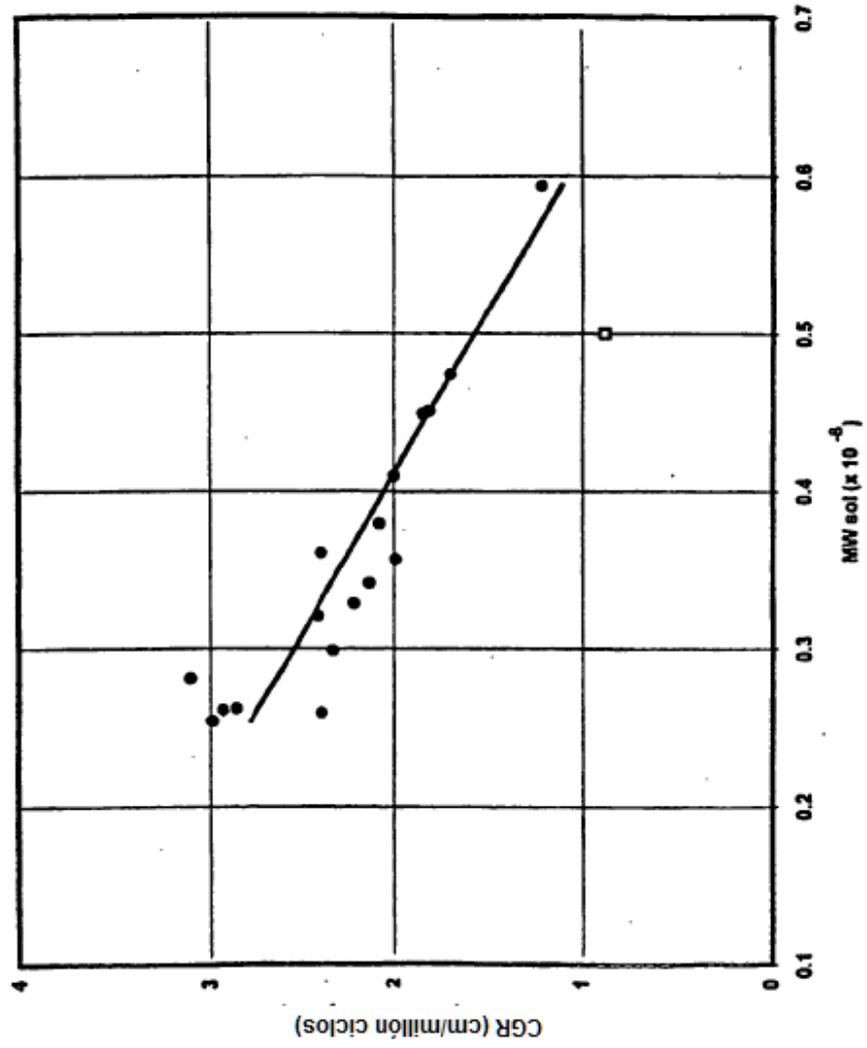


FIG. 23

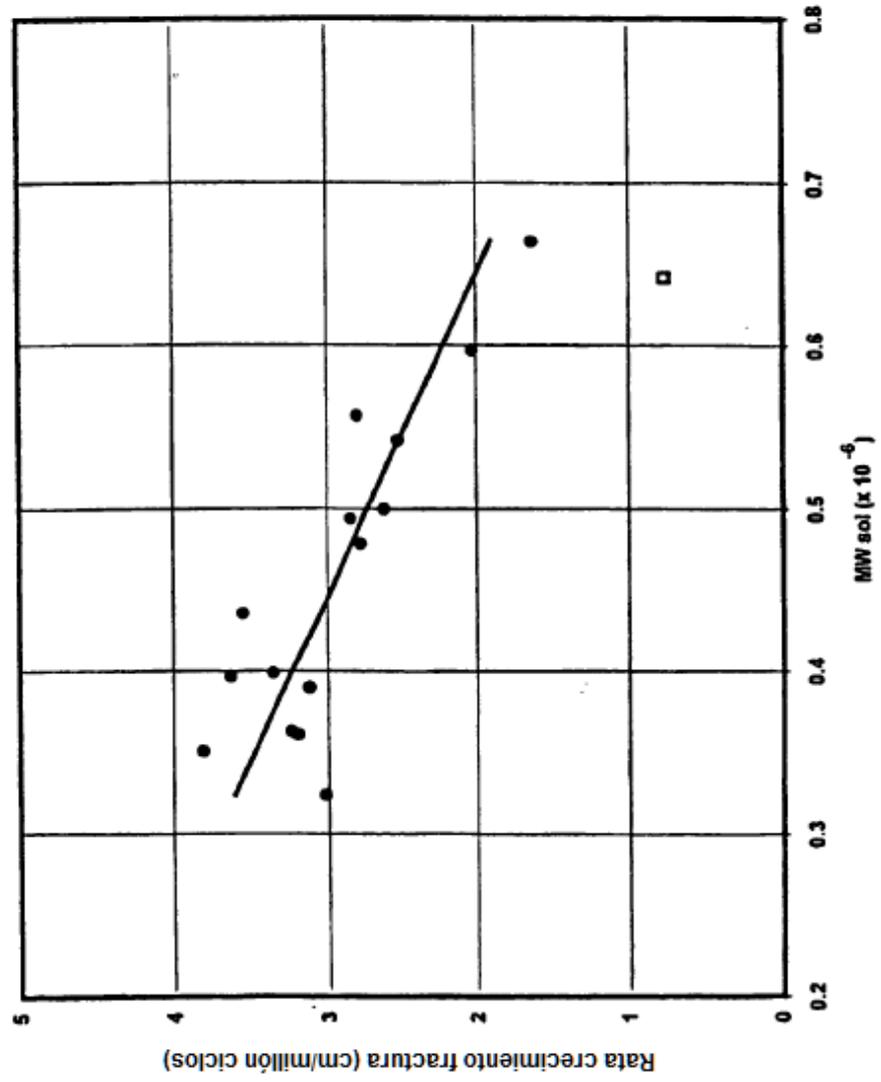


FIG. 24

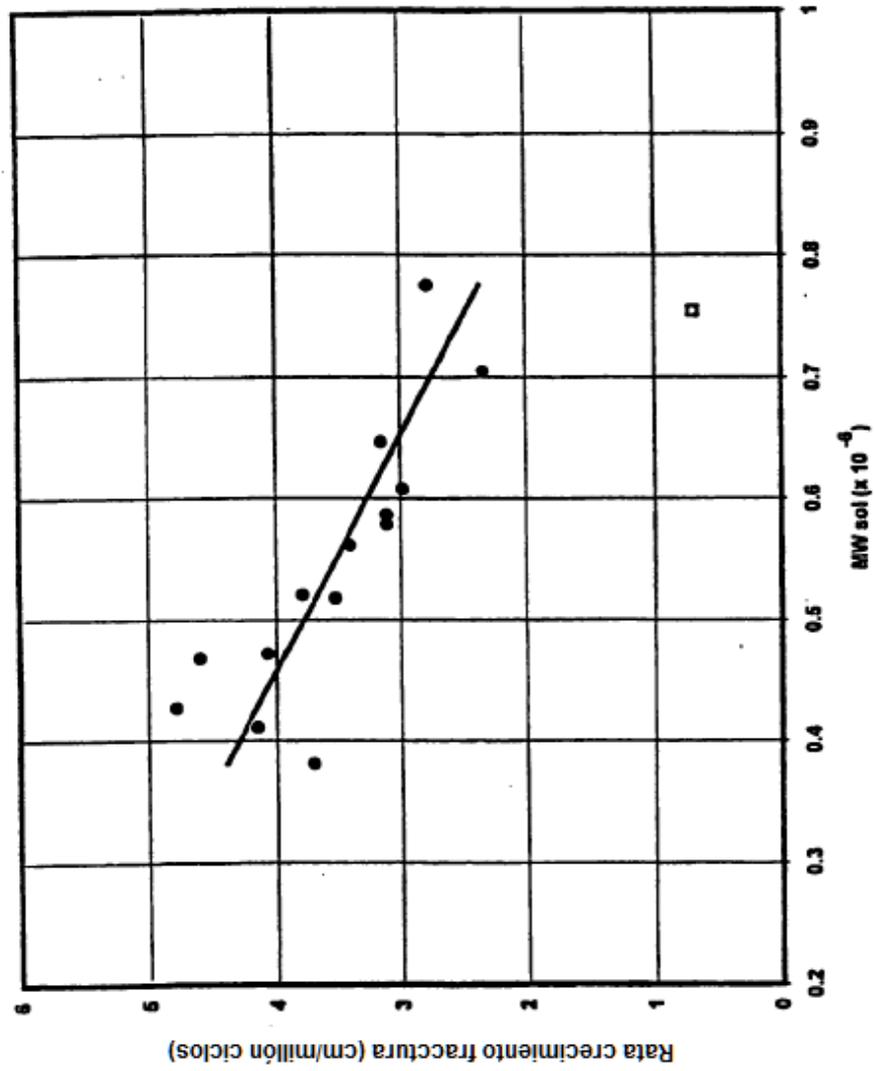


FIG. 25

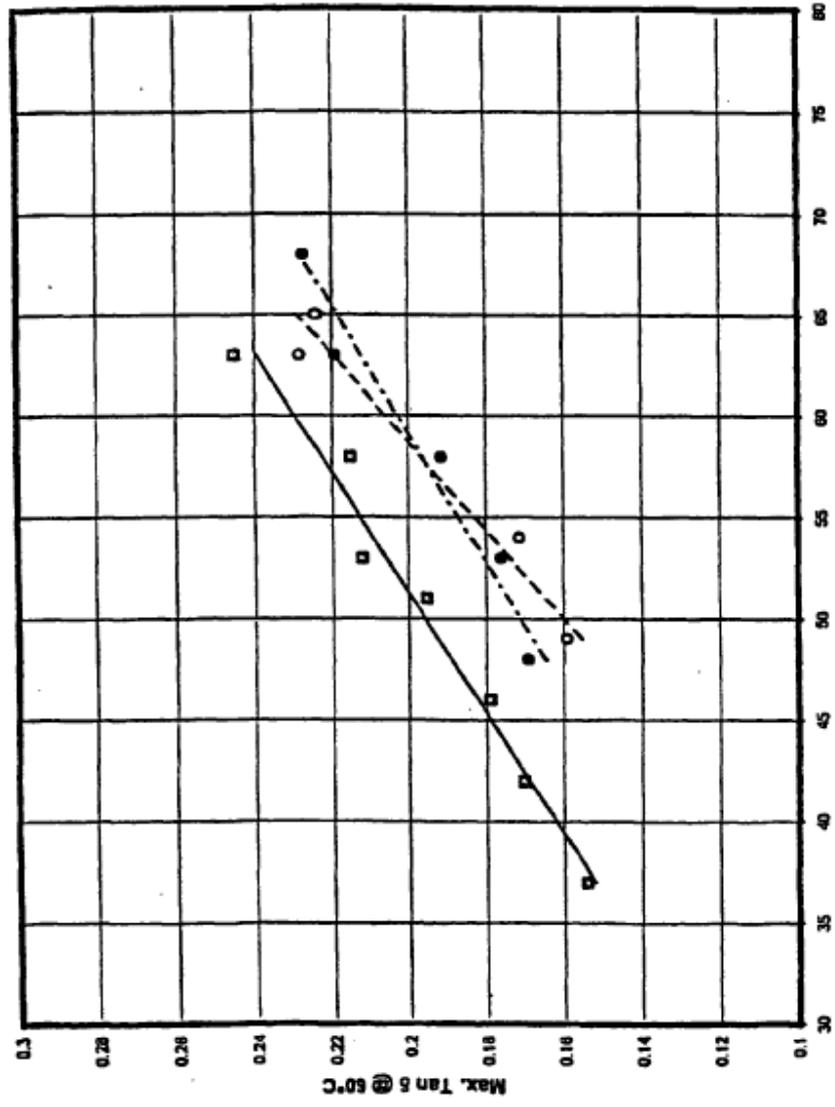


FIG. 26

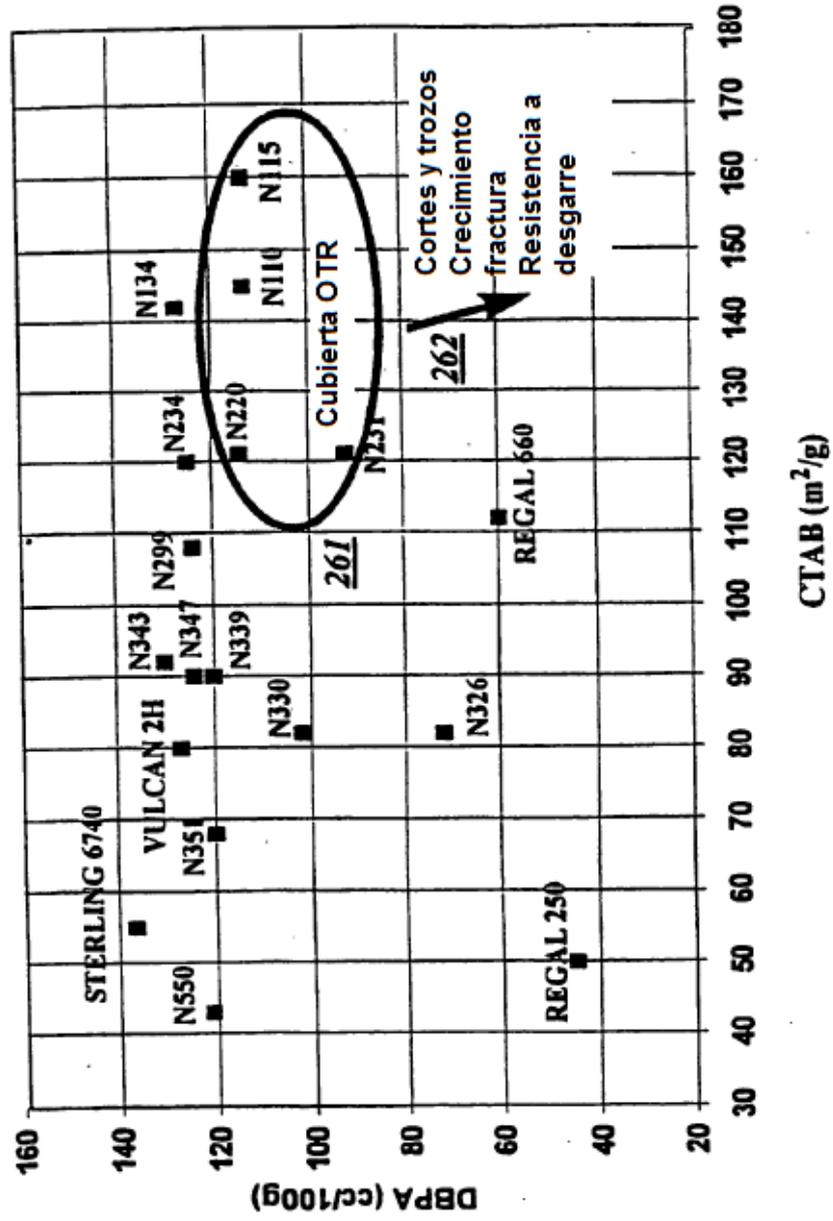


FIG. 28

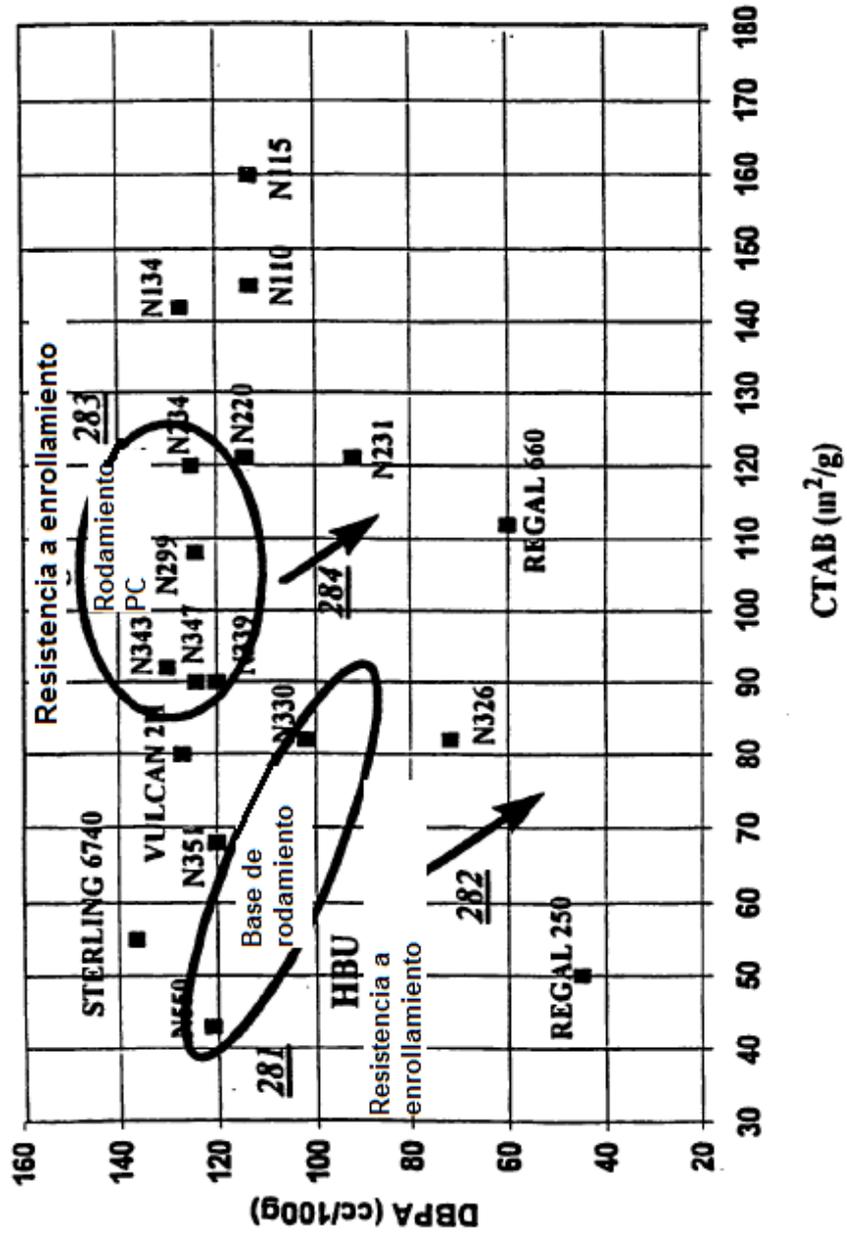


FIG. 29

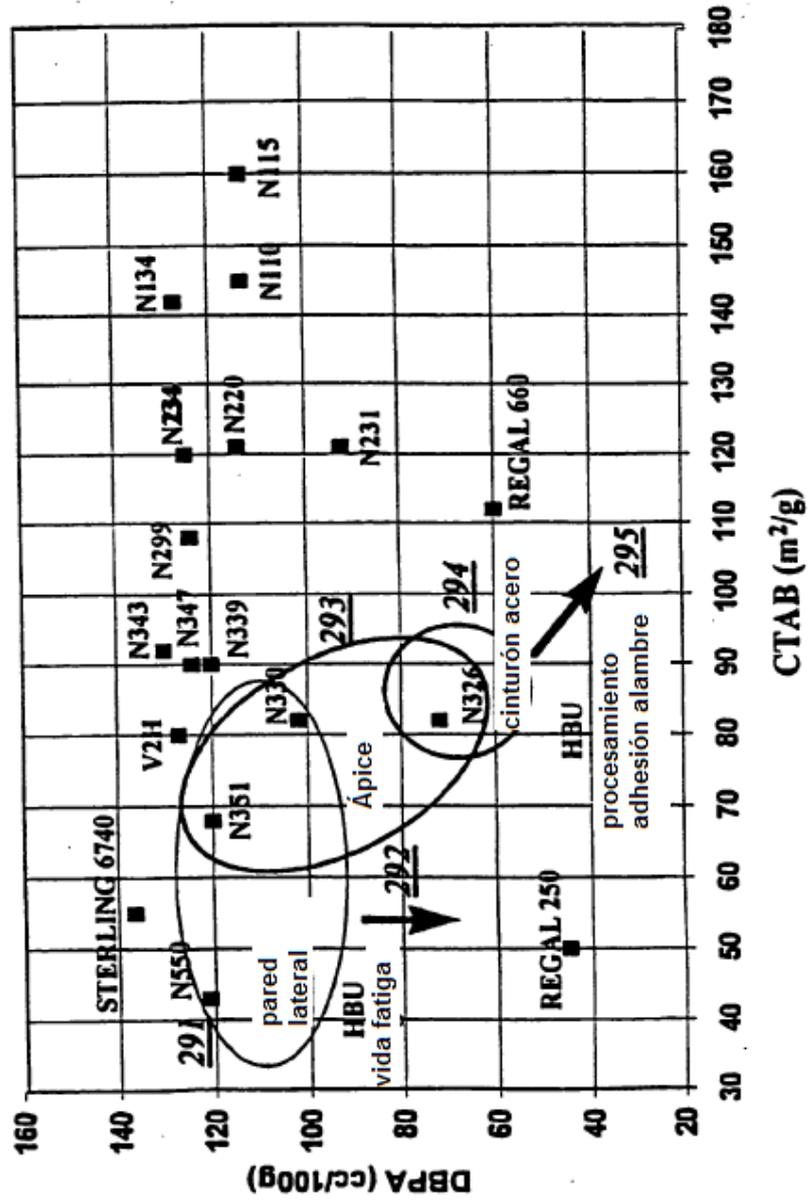


FIG. 30

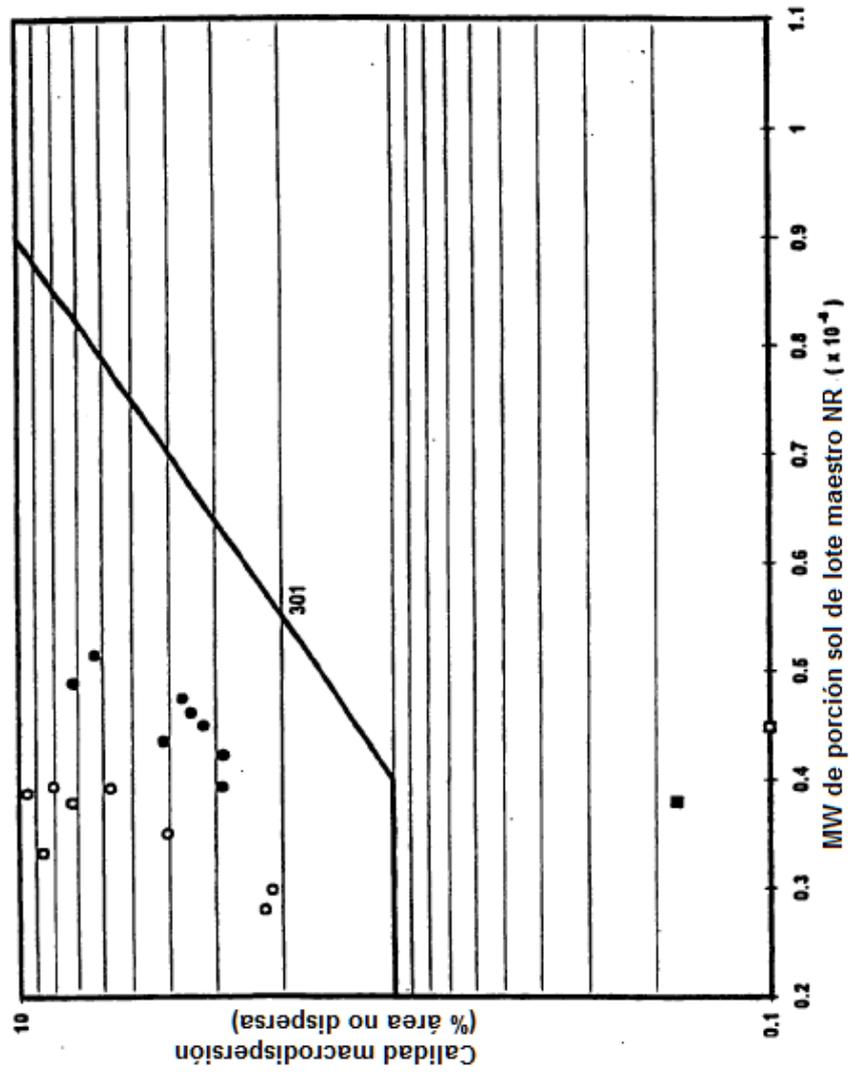


FIG. 3I

